KRZYSZTOF KROWICKI MICHAŁ SYCZEWSKI

Stałe paliwa rakietowe



WYDAWNICTWO MINISTERSTWA OBRONY NARODOWEJ

SPIS TREŚCI

II. SKŁADNIKI STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

III. PRZYKŁADY STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

OD AUTORÓW

Coraz więcej specjalistów zajmuje się u nas techniką rakietową. Dziedzina ta jest punktem zainteresowania nie tylko specjalistów wojskowych, ale również specjalistów z dziedziny meteorologii, łączności i transportu powietrznego oraz całej rzeszy amatorów techniki rakietowej skupionych w różnych organizacjach społecznych, głównie LOK.

Na krajowym rynku księgarskim dotychczas odczuwa się brak obszerniejszej publikacji na temat chemii i technologii stałych paliw rakietowych. Nawet publikacje spotykane w literaturze światowej nie są wyczerpujące. Przyczyną tego jest bardzo wielka różnorodność składów obecnie spotykanych stałych paliw rakietowych oraz to, że wiele danych z tej dziedziny jest objętych tajemnicą wojskową i firmową. Niemniej, z czasem pewna część wiadomości na ten temat dociera jednak do publikacji.

Praca niniejsza jest właśnie opracowaniem tego materiału, jest próbą zebrania w jedną całość i usystematyzowania najbardziej ciekawych i ważnych wiadomości podawanych w publikacjach monograficznych, referatowych i patentowych. Zebrany materiał przedstawia największą wartość dla specjalistów zajmujących się pracami naukowo-badawczymi z dziedziny stałych paliw rakietowych, dla technologów i studentów. Przystępna forma podanego materiału pozwala również korzystać z tej książki licznym entuzjastom techniki rakietowej.

Poszczególne części książki opracowali: Część I mgr inż. Michał Syczewski, oprócz rozdziałów 1, 1.1, 1.2, 1.3, 4, 4.1, 4.2, 4.3, których autorem jest mgr Krzysztof Krowicki, a Część II i III K. Krowicki.

Oddając do rąk Czytelników tę książkę mamy nadzieję, że przyczyni się ona do rozwoju prac badawczych nad stałymi paliwami rakietowymi w naszym kraju.

Pragniemy gorąco podziękować prof. dr. Dionizemu Smoleńskiemu za niezwykle cenne uwagi i wskazówki, które pozwoliły nam uniknąć wielu błędów i nieścisłości. Składamy również podziękowanie dr. inż. Zygmuntowi [illegible], z którego inicjatywy książka ta została napisana. Szczególne uznanie wyrażamy red. Zofii Sosnowskiej za bardzo wnikliwe i fachowe opracowanie książki.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

Oznaczenia łacińskie

A — cieplny równoważnik pracy
A — powierzchnia przekroju
A_{sp} — powierzchnia spalania ładunku
A_{ad} — praca adhezji
A_{koh} — praca kohezji
A_p — powierzchnia przekroju poprzecznego przez kanał swobodnego przepływu
A_{kr} — powierzchnia przekroju krytycznego dyszy
A_{pr} — powierzchnia przekroju poprzecznego ładunku prochowego
A_0 — powierzchnia przekroju poprzecznego komory
a — przyspieszenie
a — współczynnik przy prawie spalania
a — szybkość dźwięku
a — aktywność
a_p — wydłużenie całkowite
B — stała w równaniu płynięcia nienewtonowskiego
C_d — współczynnik wydatku
C_v — ciepło molowe gazu w stałej objętości
C_p — ciepło molowe gazu pod stałym ciśnieniem
C_t — stała przy równaniu na erozyjne spalanie
c — stężenie
c_v — ciepło właściwe w stałej objętości
c_p — ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem
c_{ps} — ciepło właściwe paliwa stałego
c — przewężenie przy rozciąganiu
d — średnica
D — średnica
D — szybkość płynięcia
E — energia aktywacji
E — moduł sprężystości (wielkość stała dla danego materiału)
F — siła ciągu

G — wydatek masowy
g — przyspieszenie ziemskie
H^0 — entalpia molowa
h — grubość ścianek komory
i — ilość atomów pierwiastka w związku chemicznym
I — impuls całkowity
$I_s = I_{sp}$ — impuls jednostkowy, czyli impuls właściwy
I_{ob} — impuls jednostkowy objętościowy
i — ilość gramoatomów pierwiastka w 1 kg składnika palnego
i_0 — entalpia całkowita
J — stosunek powierzchni poprzecznego przekroju swobodnego przepływu komory do powierzchni przekroju krytycznego dyszy
j — podłużne przyspieszenie rakiety
K — stała w równaniu erozji
K_{gw} — stała równowagi gazu wodnego
K_t — stała zacisku wewnętrznego
K_n — stała zacisku
K_k — cena 1 kg konstrukcji rakiety
K_p — cena 1 kg paliwa
k — wykładnik adiabaty
k_r — dopuszczalne naprężenie rozciągające
L — długość
L_u — praca zużyta na złamanie próbki przy udarności
l — długość
M — ciężar cząsteczkowy
M — liczba Macha
m — liczba falowa fal stycznych
m — masa gazów
m — szybkość masowa w równaniu na erozyjność
m^* — szybkość masowa przy $M = 1$
n — wykładnik potęgi w prawie spalania
n — liczba falowa fal promieniowych
n — wykładnik potęgi dla płynięcia nienewtonowskiego
n_D — współczynnik załamania światła
Pr — liczba Prandtla
p — ciśnienie
Q — masowa szybkość dyfundującego gazu we wzorze na spalanie erozyjne
q — liczba falowa drgań poosiowych
q — powierzchnia cieczy
Q_r — granica plastyczności
Re — liczba Reynoldsa
R — stała gazowa

R — promień
R_{sp} — granica sprężystości
R_r — wytrzymałość na rozciąganie
r — szybkość spalania
r_a — szybkość spalania erozyjnego
r_p — szybkość spalania bez erozji
S — współczynnik rozlewania
T — temp. bezwzględna gazów
T_f — temp. płomienia
T_s — temp. powierzchni palącego się paliwa
T_i — początkowa temp. paliwa
T_z — temp. izobarycznego spalania podsypki
t — czas działania przyspieszenia
U — udarność
U_t — prędkość opadania ciała stałego w cieczy
U' — prędkość liniowa gazów w definicji liczby Reynoldsa
u — współczynnik temperaturowy szybkości spalania
V — objętość
v — szybkość przepływających gazów w badaniach erozji
W_1 — prędkość końcowa wylatujących gazów
W_0 — prędkość początkowa gazów
W_p — ciężar paliwa
WR — ciężar startowy całej rakiety bez ciężaru użytecznego
W_z — masa podsypki
z — sumaryczny wykładnik potęgi przy prawie erozyjnego spalania

Oznaczenia greckie

α — sumaryczna stała w równaniu na erozyjne spalanie
α_{mn} — stała w równaniu na częstotliwość drgań
β — stała w równaniu erozyjnego spalania
Γ — stężenie powierzchniowe
γ — odkształcenia od naprężeń stycznych
γ — ciężar właściwy $\gamma = \varrho \cdot g$
Δi_e — ubytek entalpii
ε — wydłużenie względne
ε — ułamek części skondensowanych w produktach spalania podsypki
ε — porowatość
Θ — kąt graniczny
λ — współczynnik oporu przy opadaniu ciała stałego w cieczy
μ — liczba Poissona
μ — współczynnik lepkości
ν — wartościowość pierwiastka

ν — częstotliwość drgań
ξ — współczynnik paliwowy
π_p — współczynnik temperaturowy ciśnienia
ρ — gęstość
σ — napięcie powierzchniowe
σ — naprężenia dopuszczalne komory
$\sigma_{c,g}$ — napięcie międzyfazowe
$\sigma_{c,s}$ — napięcie międzyfazowe ciecz — ciało stałe
τ — naprężenie ścinające
Φ — objętościowy ułamek fazy rozproszonej w zawiesinie
φ — stosunek mieszaniny utleniacz — składnik palny
φ_s — stosunek stechiometryczny mieszaniny utleniacz — składnik palny
φ^* — stosunek równoważnikowy mieszaniny utleniacz — składnik palny
ψ — sferyczność

Skróty

c.wł. — ciężar właściwy
c.cz. — ciężar cząsteczkowy
cz.wag. — część wagowa
t — temperatura
t.w. — temperatura wrzenia
t.t. — temperatura topnienia

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się szczególny wzrost zainteresowań stałymi paliwami rakietowymi. Wielu specjalistów z dziedziny techniki rakietowej przewiduje, że do roku 1970 większość, jeśli nie wszystkie rakiety stosowane do celów ziemskich, w tym nawet rakiety międzykontynentalne, będą oparte na paliwach stałych. Aby to uzyskać, trzeba będzie przezwyciężyć jeszcze wiele trudności, gdyż pod niektórymi względami paliwa stałe nie dorównują i nie dorównają nigdy paliwom ciekłym. Jednak różnicę między nimi należy zmniejszyć do minimum.

Jedną z podstawowych wad paliw stałych jest niemożność przerwania pracy silnika oraz regulacji wydatku masowego podczas lotu (czyli zmieniania ilości substancji ulegającej spaleniu w jednostce czasu).

Pod względem wartości impulsu właściwego oraz stabilności chemicznej paliwa ciekłe zawsze będą miały wyższość nad stałymi. Paliwa stałe nie osiągną nigdy impulsów właściwych takich jak w przypadku mieszanin F_2 — H_2, O_2 — H_2, O_3 — H_2, lecz mogą dorównać innym układom ciekłym, jak np. tlen — alkohol. Stabilność chemiczna paliw ciekłych jest teoretycznie nieograniczona. Osobno składuje się utleniacz, osobno składnik palny, co pozwala na bardzo długie przechowywanie. Natomiast w paliwie stałym i utleniacz, i składnik palny znajdują się w bezpośredniej styczności, co w jednych paliwach wolniej, w innych szybciej wpływa na rozkład w czasie przechowywania. Nietrwałość paliw stałych często jest też spowodowana nietrwałością związków chemicznych (nitrogliceryna, nitroceluloza itp.) wchodzących w skład tych paliw. Ponieważ jednak nie zamierza się magazynować paliw nieskończenie długo, przez pewne dodatki można zwiększyć trwałość paliw stałych na tyle, że po określonym czasie będą się jeszcze nadawały do użytku, przy niewielkiej zmianie własności w stosunku do paliwa świeżo przygotowanego.

Mimo pewnych ujemnych cech paliwa stałe mają wyższość nad ciekłymi pod wielu innymi względami. Do najpoważniejszych należy prostota konstrukcji silnika rakietowego. Składa się on

z pojemnika, który jest jednocześnie komorą spalania, i z dyszy. W silnikach na paliwo ciekłe muszą się znajdować pojemniki utleniacza i składnika palnego, urządzenia przenoszące, urządzenia rozdzielające, komora spalania, urządzenia chłodzące i dysza. *Wszystko to niezmiernie podraża konstrukcję, a co najważniejsze* — niekorzystnie zmniejsza stosunek paliwa do ciężaru całej rakiety.

Wysoki ciężar właściwy paliw stałych w porównaniu z ciekłymi zwiększa zawartość energii w jednostce objętości, czyli tzw. impuls właściwy gęstościowy. Pozwala to na stosowanie pojemników o mniejszych wymiarach niż w przypadku paliw ciekłych o tej samej zawartości energii. Ponieważ także cena wielu paliw stałych jest niższa od ciekłych, można stwierdzić, że czynnik ekonomiczny, jeśli nie całkowicie, to w większości, wyeliminuje paliwa ciekłe z zastosowań ziemskich.

Jeśli chodzi o konstrukcję silników na paliwo stałe i rozważania teoretyczne z nimi związane, to literatura na ten temat jest bardzo bogata. Natomiast, jeżeli chodzi o chemiczną stronę zagadnienia, można spotkać liczne wzmianki, lecz mało konkretnych danych. Ilościowy skład paliw, a zwłaszcza rodzaje dodatków są często tajemnicą firmową lub państwową, tak że jeżeli nawet coś dociera do publikacji, to często z kilkuletnim opóźnieniem. Jeszcze stosunkowo najobszerniejszy materiał podają patenty, zwłaszcza patenty amerykańskie, z których, po krytycznym rozpatrzeniu, można uzyskać dużo cennych wiadomości.

I. PODSTAWY FIZYKO-CHEMICZNE STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

1. PALENIE STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

Palenie stałych paliw rakietowych polega na wysokoegzotermicznych międzycząsteczkowych lub wewnątrzcząsteczkowych reakcjach utlenienia.

Jedną z najważniejszych charakterystyk stałego paliwa rakietowego jest jego szybkość spalania. Szybkość spalania jest to prędkość liniowa, z jaką posuwa się paląca powierzchnia w kierunku do niej prostopadłym; oznacza się ją przez r i wyraża w cm. sek^{-1}.

Szybkość spalania zależy od składu i temperatury paliwa, ciśnienia, kształtu i wielkości cząstek składników (a zwłaszcza utleniacza), od stopnia jednorodności mieszaniny, szybkości przepływu gazów w kierunku stycznym do powierzchni palenia itp.

Ze względu na szybkość spalania paliwa stałe można podzielić na dwie grupy:

a. Paliwa o szybkości spalania 0,25—0,4 cm.sek^{-1}, stosowane do startu wspomaganego, do rozruchu turbin w samolotach turboodrzutowych oraz do wytwarzania sprężonych gazów potrzebnych do przenoszenia utleniacza i paliwa w rakietach na paliwo ciekłe [1].

b. Paliwa o szybkości spalania od 0,4 cm.sek^{-1} do kilku centymetrów na sekundę; stosuje się je do napędu rakietowego [2].

Bardzo często oba typy paliw różnią się jedynie niewielkimi ilościami substancji („katalizator" palenia), które niejednokrotnie radykalnie zmieniają szybkość spalania.

Ze względu na skład chemiczny i związane z nim własności fizyczne stałe paliwa rakietowe dzieli się na dwie grupy:

a. Paliwa koloidalne, w skład których wchodzą głównie dwie podstawowe samoutleniające się substancje — nitroceluloza i jeden z ciekłych azotanów alkoholów wielowodorotlenowych (nitrogliceryna, nitroglikol itp.).

b. Paliwa złożone, w których przeważającą część stanowi utleniacz, a drugim co do ilości jest organiczny składnik palny służący jednocześnie jako substancja utleniana i wiążąca.

1.1. Podstawowe prawa palenia

Zależność między szybkością spalania, ciśnieniem i temperaturą jest najważniejszą charakterystyką każdego paliwa. Teoretyczne obliczenia matematyczne prowadzą do mniej lub więcej zgodnych z praktyką wzorów, lecz przeważnie są to zależności bardzo skomplikowane. Dla paliw złożonych do najtrafniejszych należy wzór wyprowadzony przez M. Summerfielda i współpracowników z Uniwersytetu Princeton. Po pewnych uproszczeniach i w temperaturze standartowej przedstawia się on następująco

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{p} + \frac{b}{p^{1/3}}$$

$$\frac{p}{r} = a + b\,p^{2/3}$$

gdzie r — szybkość spalania,
p — ciśnienie,
a i b — stałe dla danego paliwa.

Wykres we współrzędnych p/r i $p^{2/3}$ jest niemal liniowy. Przecięcie z osią p/r daje wartość a, gdy b jest określone przez nachylenie [2].

Pomimo że powyższa zależność jest lepsza, to jednak w powszechnym użyciu są równania empiryczne ze względu na dużo wcześniejsze ich sformułowanie, rozpowszechnienie i prostszą formę a także na ich ogólniejsze zastosowanie (dotyczą zarówno paliw koloidalnych, jak i złożonych).

Podstawowe równanie empiryczne to

$$r = ap^n \tag{1.1}$$

lub

$$r = a + bp^n$$

gdzie: a, b, — stałe dla danego paliwa,
n — wykładnik stały dla danego paliwa w pewnym przedziale ciśnień.

Zależność ta często nie jest spełniona przy dużej rozpiętości ciśnień, zdarza się więc, że wykładnik n jest różny przy różnych ciśnieniach dla tego samego paliwa.

Wymaga się, aby wykładnik ciśnieniowy n był mniejszy od jedności, gdyż przy wartościach bliskich $n = 1$ palenie stabilne jest niemożliwe, tzn. że przypadkowy, niewielki wzrost ciśnienia powoduje ogromny wzrost szybkości spalania, a zatem i wydatku masowego (czyli masy produktów spalania wytworzonej w jednostce czasu) wielokrotnie większego od wydajności dyszy silnika, tzn. od granicznej ilości gazów, jaką może przepuścić dysza w jednostce czasu. Następuje wtedy gwałtowny wzrost ciśnienia w komorze spalania i rozerwanie silnika.

Najlepiej jeśli wykładnik $n = 0$, gdyż wówczas szybkość spalania nie zależy od ciśnienia. Jednakże osiągnięcie paliwa o takich własnościach jest zagadnieniem bardzo trudnym i nie zawsze możliwym. Dlatego zaleca się, aby wykładnik był mniejszy chociażby od 0,65 [1], spotyka się jednak często paliwa o wykładniku n dochodzącym do 0,9.

Wykładnik n można wyznaczyć znając przynajmniej dwie wartości szybkości spalania przy dwóch różnych ciśnieniach [3]:

$$r_1 = a\,p_1^n \quad \text{i} \quad r_2 = a\,p_2^n$$

a zatem

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^n \qquad n = \frac{\lg \frac{r_1}{r_2}}{\lg \frac{p_1}{p_2}} \qquad n = \frac{\lg r_1 - \lg r_2}{\lg p_1 - \lg p_2}$$

Jeśli znana jest szybkość spalania w warunkach standartowych ciśnienia, tzn. pod ciśnieniem 70,3 kG·cm^{-2} (liczba ta wynika z przeliczenia wartości ciśnienia przyjętego za standartowe przez uczonych amerykańskich 1000 funt · cal^{-2} na jednostki kG · cm^{-2}), wtedy

$$r_1 = r_{70}\left(\frac{p_1}{70}\right)^n \qquad r_1 = \left(\frac{r_{70}}{70^n}\right)p_1^n$$

stąd

$$a = \frac{r_{70}}{70^n} \quad \text{i} \quad n = \frac{\lg r_1 - \lg r_{70}}{\lg p_1 - \lg 70}$$

W ten sposób wyznacza się stałe a i n.

Wszystkie powyższe wzory są słuszne dla niezmieniającej się temperatury paliwa, czyli dla $t = \text{const}$.

Ogólniejszym wzorem obejmującym zależność temperaturową jest

$$r = bp^n e^{\pi_p(T'-T)} \qquad (1.2)$$

gdzie: b, n i π_p — stałe w pewnym przedziale ciśnienia i temperatury,
π_p — temperaturowa wrażliwość ciśnienia, inaczej nazywana współczynnikiem temperaturowym ciśnienia,
T' — temperatura standartowa,
T — temperatura aktualna [4].

Łatwo zauważyć, że dla $T = \text{const}$ i $(T' - T) = \text{const}$ oraz

$$be^{\pi_t(T'-T)} = \text{const}$$

równanie (1.2) przybiera postać równania (1.1), gdzie

$$a = be^{\pi_p(T'-T)}$$

Natomiast w temperaturze standartowej $T' = T$, czyli $T' - T = 0$, stała $a = b$. Wynika stąd, że równanie $r = ap^n$ jest szczególnym przypadkiem równania (1.2).

Współczynnik temperaturowy ciśnienia π_p jest określany jako stosunek procentowej zmiany ciśnienia do zmiany temperatury paliwa o wartość jednostkową

$$\pi_p = \frac{\text{procentowa zmiana ciśnienia}}{1°\text{C (temperatura paliwa)}}$$

$$\pi_p = \frac{\Delta p \dfrac{100}{p}}{\Delta T} \quad [t.^{-1}]$$

Sformułowany został także współczynnik temperaturowy szybkości spalania u. Jest to stosunek procentowej zmiany szybkości spalania przy stałym ciśnieniu do zmiany temperatury paliwa o wartość jednostkową

$$u = \frac{\text{procentowa zmiana szybkości spalania}}{1°\text{C (temperatura paliwa)}}$$

$$u = \frac{\Delta r \dfrac{100}{r}}{\Delta T} \quad [t.^{-1}]$$

Między n, π_p i u istnieje zależność

$$\pi_p = \frac{u}{1 - n}$$

stąd

$$n = 1 - \frac{u}{\pi_p}$$

albo

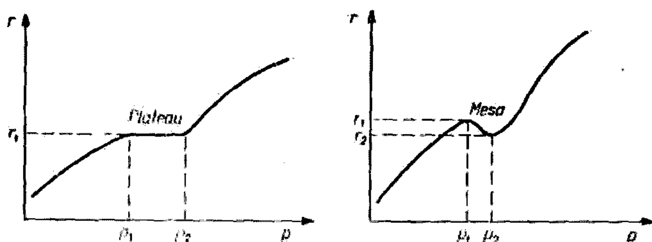
$$n = \frac{\pi_p - u}{\pi_p} \left[\frac{\text{t.}^{-1}}{\text{t.}^{-1}} = 1 \right]$$

wartość wykładnika n jest bezwymiarowa [5].

Dla przykładu: paliwo złożone z 25% składnika palnego poliestrowego i z 75% NH_4ClO_4 ma $u = 0{,}25$ [$1^\circ C^{-1}$] i $\pi_p = 0{,}45$ [$1^\circ C^{-1}$]. Wynika stąd, że szybkość spalania wzrasta o 0,25%, a ciśnienie o 0,45% przy podgrzaniu paliwa o 1°C.

Zależności (1.1) i (1.2) są słuszne tylko dla pewnych zakresów temperatury i ciśnienia. Jak już wspomniano, niektóre paliwa mogą osiągać wartość wykładnika $n = 0$ w pewnym obszarze ciśnień, to znaczy, że szybkość spalania przestaje zależeć od ciśnienia i pozostaje stała. Zjawisko to nosi nazwę *plateau* i najczęściej spotykane jest w paliwach koloidalnych, a wywołują je niewielkie ilości soli ołowiu [6]. Efekt ten jest możliwy także w paliwach złożonych z nadchloranem amonowym oraz z pewnymi dodatkami.

Zdarza się również, że dla jakiegoś zakresu ciśnień wykładnik n przybiera wartości ujemne, czyli że ze wzrostem ciśnienia szybkość spalania maleje; jest to zjawisko nazwane *mesa* [7]. Oba te zjawiska pokazane są na rys. 1.1.



[illegible] plateau oraz mesa [illegible] podczas spalania nie- [illegible]

Zdarza się dość często, że pod ciśnieniem atmosferycznym szybkość spalania jest na tyle niska, że zapalone paliwo gaśnie, a do regularnego, stabilnego spalania konieczny jest wzrost ciśnienia. Ciśnienie to uzyskuje się przez spalenie niewielkiego ładunku pomocniczego, którego czas spalania jest rzędu kilkuset milisekund (zwykle ok. 500).

Obecnie można wpływać poprzez różne dodatki i na szybkość spalania, i na współczynniki n, π_n i u. Można więc już dziś żądać od paliw:

a) określonych granic szybkości spalania,
b) rzeczywistej, określonej szybkości spalania,
c) niskich i wysokich wykładników n,
d) niskiej wartości π_p,
e) spokojnego zapłonu,
f) wysokiej wydajności spalania,
g) uniknięcia spalania niestabilnego,
h) uniknięcia detonacji.

O ile jednak mechanizmy zmiany szybkości spalania są obecnie mniej lub więcej znane, to sposób działania dodatków na zmianę n, u i π_p jest albo okryty tajemnicą, albo znajduje się dopiero w stadium badań.

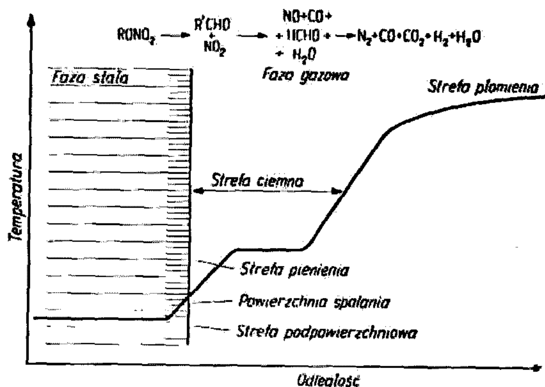
1.2. Mechanizmy palenia

Palenie stałych paliw rakietowych opiera się na szeregu skomplikowanych reakcji chemicznych egzotermicznego rozkładu oraz utleniania i redukcji. Reakcje te zapoczątkowuje zjawisko pirolizy w warstwie o niewielkiej grubości tuż pod powierzchnią spalania. Z chwilą osiągnięcia równowagi termodynamicznej w fazie gazowej proces spalania jest zakończony.

Szczegółowe mechanizmy palenia są bardzo skomplikowane i trudne do badania. Ponadto są one różne dla paliw koloidalnych i dla paliw złożonych. W przypadku paliw koloidalnych substancja spalana jest jednorodna, a poszczególne składniki najczęściej samoutleniające. Toteż będą tu przeważać reakcje rozkładu egzotermicznego. W przypadku paliw złożonych substancja jest niejednorodna, a składnikami w przeważającej części są utleniacz i składnik palny, tak więc reakcje utleniania i redukcji między produktami rozkładu obu składników stanowić będą większość zachodzących tu przemian.

Najprościej przedstawia się schemat spalania paliw koloidalnych (rys. 1.2). Stanowią one materiał jednorodny — większość

składników to azotany celulozy oraz alkoholi wielowodorotlenowych. Obszar, w którym zachodzą reakcje palenia, można podzielić na kilka warstw równoległych do powierzchni spalania. Tuż pod powierzchnią spalania znajduje się strefa podpowierzchniowa, inaczej zwana strefą rozkładu, gdyż pod wpływem temperatury następuje tutaj częściowy rozkład azotanów organicznych. Rozkład ten w strefie pienienia (zwanej też strefą syczenia) staje się gwałtowniejszy, przy czym wydzielają się duże ilości dwutlenku azotu i innych produktów gazowych.

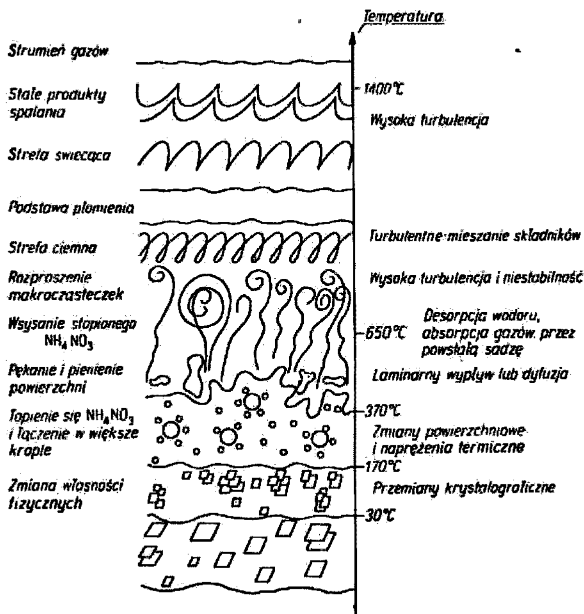


Rys. 1.2. Schemat spalania paliw koloidalnych

Od tego momentu rozpoczynają się reakcje w fazie gazowej. W pierwszym rzędzie tworzą się produkty aktywowane bez wytwarzania ciepła — jest to tzw. *strefa ciemna* lub *strefa przygotowania*. Dopiero później zachodzą reakcje egzotermiczne, powstaje cały szereg wzbudzonych atomów oraz cząsteczek które wypromieniowując nadmiar energii w postaci kwantów powodują świecenie. Jest to *strefa płomienia*.

Grubość warstwy podpowierzchniowej zależy od szybkości spalania i od przenikliwości paliwa dla promieniowania ze strefy płomienia. Przy większych szybkościach spalania i przy mniej-

szej przenikliwości warstwa ta jest cieńsza. W miarę zbliżania się do powierzchni palenia w kierunku fazy gazowej, temperatura wzrasta na skutek reakcji egzotermicznego rozkładu, absorpcji promieniowania i przewodnictwa cieplnego i osiąga około 300°C



Rys. 1.3. Zjawiska fizyczne zachodzące podczas spalania paliw z azotanem amonowym

przy przejściu do strefy pienienia, po czym gwałtownie wzrasta do około 1400°C przybierając najwyższe wartości w strefie płomienia.

Grubość strefy pienienia związana jest z objętością wydzielanych gazów. Nic też dziwnego, że warstwa ta jest dużo cieńsza dla wyższych ciśnień. To samo dotyczy strefy przygotowania. Ze

zmniejszeniem ciśnienia grubość tej strefy szybko wzrasta i może się zdarzyć, że stężenie produktów aktywowanych staje się niewystarczające, strefa płomienia zanika i chociaż ziarno ulega rozkładowi, jednak spalanie jest niezupełne [7, 8].

Mechanizm palenia paliw złożonych jest zupełnie odmienny. Wynika to już z niejednorodności paliwa. Ciągła powierzchnia paliwa jest poprzecinana na przemian wysepkami utleniacza i składnika palnego. Oba składniki ulegają pirolizie na skutek ciepła przenoszonego przez promieniowanie lub przewodnictwo cieplne. Powstają obszary stożkowe bogate w tlen albo w produkty gazowe rozkładu składnika palnego. Całość podobna jest do spalania gazu w palniku Mekera, lecz z indywidualnym pojawieniem się, rośnięciem i znikaniem poszczególnych strumieni w bardzo szybkich cyklach [2].

Najlepiej zbadano procesy palenia w przypadku paliw z azotanem amonowym, gdyż paliwa te, znane już od dawna, górują nad innymi tanością utleniacza, co decyduje o ich powszechnym użyciu, chociaż ustępują paliwom z innymi utleniaczami (NH_4ClO_4, $LiNO_3$) pod względem impulsu właściwego.

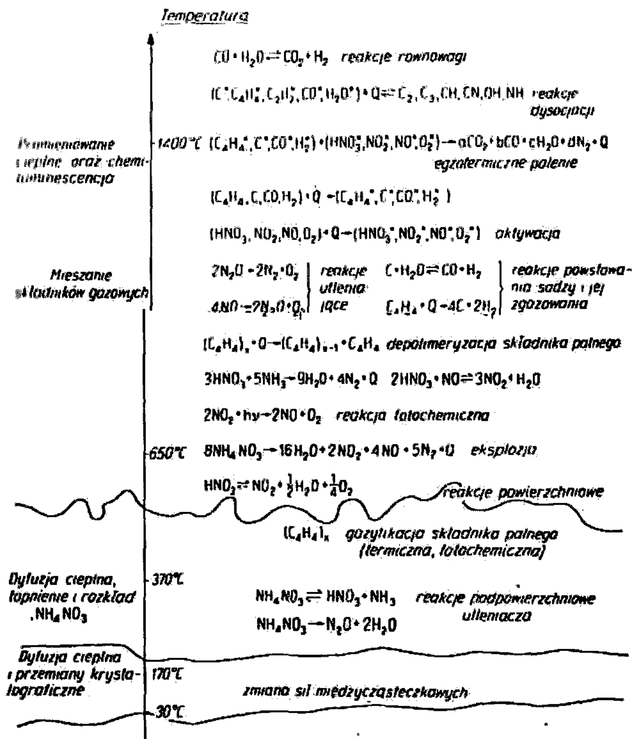
Fizyczne oraz niektóre chemiczne procesy palenia większości paliw złożonych (rys. 1.3) podobne są do spalania paliw z azotanem amonowym [4].

Azotan amonowy wyróżnia się wśród powszechnie używanych utleniaczy niską temperaturą topnienia (169,6°C). Dlatego w paliwie z azotanem amonowym powyżej 170°C stopiony utleniacz przerywa składnik palny, odrywa jego kawałki i w postaci kropel wyrzucany jest z powierzchni łącznie z produktami gazowymi.

Cały szereg procesów pochłania pewne ilości energii, co niewątpliwie wpływa na utrudnienie palenia. Tak np. duże cząstki muszą ulec rozpadowi, wielkie cząsteczki także muszą się rozpaść, a powstałe produkty pobiorą dodatkową ilość energii na zmieszanie się i podgrzanie do poziomu aktywacji. Część energii zużywa się również na wyjście z powierzchni, na przenoszenie materiału itp.

Z chemicznego punktu widzenia procesy spalania paliw złożonych są rozbieżne przede wszystkim przy stosowaniu różnych utleniaczy. Składniki palne, jako że w skład ich wchodzą przeważnie te same pierwiastki (C, H, O, N — rzadziej S, Cl), nie mają już tak decydującego znaczenia. Mogą najwyżej wpływać na przesunięcie stanu równowagi niektórych reakcji w jednym lub drugim kierunku.

Chemiczne procesy spalania (rys. 1.4) przebadano dość szczegółowo na paliwach z azotanem amonowym [4].



Rys. 1.4. Chemiczne procesy spalania paliw z azotanem amonowym i składnikiem palnym o składzie $(C_4H_4)x$

1.3. Mechanizmy działania „katalizatorów" palenia

Od dawna stwierdzono, że niewielkie ilości pewnych substancji wpływają radykalnie na wzrost szybkości spalania. Sądzono wówczas, że zjawisko to zachodzi tylko na skutek katalitycznego

przyspieszenia reakcji palenia. V. R. Gutman [4] twierdzi, że wspomniany efekt nie ma nic wspólnego z działaniem katalitycznym. Wydaje się to słuszne jedynie w przypadku reakcji zachodzących w fazie gazowej. Kenji Kuratani [9] podaje, że 1-procentowy dodatek niektórych tlenków metali może przyspieszyć lub obniżyć szybkość termicznego rozkładu nadchloranu amonowego. To jest niewątpliwie efekt kataliczny. Efekt ten nie jest jednak jedynym sposobem działania „katalizatorów". Dlatego nazwa „katalizator" palenia nie jest nazwą ścisłą.

Między powierzchnią palenia a strefą płomienia stwierdzono istnienie strefy ciemnej, gdzie nie zachodzą reakcje egzotermiczne. Świadczy to, że szybkość reakcji zgazowania ziarna jest większa od szybkości reakcji w strefie płomienia. W przeciwnym przypadku nie byłoby strefy ciemnej, a strefa płomienia graniczyłaby bezpośrednio z powierzchnią spalania. Na szybkość spalania wpływa więc bezpośrednio szybkość reakcji powierzchniowych i podpowierzchniowych, a nie szybkość spalania w strefie płomienia.

„Katalizatory" palenia działają w różny sposób. Jedne rozkładają się egzotermicznie na powierzchni spalania i bezpośrednio dostarczają ciepła reakcjom powierzchniowym, drugie dążą do rozerwania powierzchni drogą zmian fizycznych, inne natomiast, po wzbudzeniu w obszarze płomienia, wysyłają kwanty o dużej energii, zdolne do fotolizy paliwa, niektóre zaś katalitycznie przyspieszają rozkład utleniacza.

Istnieją więc cztery sposoby wpływu „katalizatorów" na proces palenia:

1) promieniowanie,
2) rozkład egzotermiczny,
3) rozkład katalityczny utleniacza,
4) przemiany fizyczne.

Najczęściej wszystkie cztery sposoby działają równocześnie, chociaż w różnym stopniu.

Promieniowanie

Jeśli przeważającym czynnikiem jest wpływ „katalizatorów" na przenoszenie energii do powierzchni spalania przez promieniowanie, to przynajmniej pewna część energii dostarczanej bez „katalizatorów" musi pochodzić z promieniowania. Istotnie, badając paliwa koloidalne stwierdzono, że udział promieniowania w przenoszeniu energii wynosi 10÷20%. Promieniowanie to pochodzi z obszaru widzialnego, a energia fotonów jest w równo-

wadze z temperaturą płomienia. Natomiast „katalizatory" wpływające przez promieniowanie zawierają atomy zdolne do emisji fotonów o energii dużo wyższej od energii promieniowania cieplnego. Tak na przykład fotony o długości fali jednego z prążków żelaza 5167 Å mają energię wystarczającą do rozerwania wiązań polimeru przez fotolizę. Fotony takie zrywając wiązania sieciowania przestrzennego powodują depolimeryzację.

Absorpcja fotonów przez cząsteczki gazowe ma niewielkie znaczenie, z wyjątkiem NO_2, który ma wysoką zdolność adsorbowania, i z wyjątkiem cząsteczek paliwa, od których oddysocjowuje wodór.

Paliwa koloidalne okazały się bardzo przenikliwe dla promieniowania, na skutek czego nagrzewaniu ulega nie tylko warstwa podpowierzchniowa, ale i dalsze partie ładunku. Może to być przyczyną pirolizy głębszych warstw ładunku, co prowadzi do pęknięć, niestabilnego palenia, a nawet wybuchu. Aby temu zapobiec, zmniejsza się przenikliwość ziarna przez dodatek pewnej ilości sadzy, która już w warstwie podpowierzchniowej zatrzymuje większą część promieniowania.

W przypadku paliw złożonych fotony przedostające się przez warstwę gazową trafiają do paliwa. Jeśli trafią do stopionego utleniacza, absorbują się w małym stopniu, nieco ulegają odbiciu, a reszta przechodzi dalej do składnika palnego. Nietrudno wyobrazić sobie wobec tego, że chociaż składnik palny zajmuje dużo mniejszą część powierzchni od utleniacza, to jednak absorbuje większą część energii promieniowania, tj. co najmniej 60%.

Promieniowanie o wyższej energii fotonów jest spowodowane przez ciała nie będące w równowadze lub przez chemiluminescencję. W nieobecności wzbudzonych atomów „katalizatorów" takimi ciałami mogą być nietrwałe cząsteczki lub rodniki C_2, C_3, CH, OH, CN, NH i inne. Szczególnie duże znaczenie ma cząsteczka C_2, która występuje w płomieniu w dość dużych ilościach.

Wszystko wskazuje na to, że fotoliza jest bardzo ważnym czynnikiem i że atomy pierwiastków metalicznych, które wpływają na szybkość spalania, działają właśnie w powyższy sposób. Nie jest przypadkiem, że atomy wykazujące największą chemiluminescencję — Fe, Cu, Co, Ni, K, Pb... jednocześnie najbardziej wpływają na szybkość spalania.

Rozkład egzotermiczny

Wykryto, że chrom nie wykazuje dużej chemiluminescencji, a mimo to używa się jego związków jako „katalizatorów" palenia. Sam metal pozostaje bez wpływu. Natomiast tlenki chro-

mu, chromiany, dwuchromiany, polichromiany i chrominy mają wysoką zdolność absorbowania promieniowania i w ten sposób dostarczają energii reakcjom powierzchniowym. Dwuchromian amonowy był już od dawna używany w fotografice ze względu na dobre pochłanianie promieniowania. Najefektywniejsze są chromiany, dwuchromiany i polichromiany z tego względu, że poza energią zaabsorbowaną posiadają jeszcze wysokie ciepło rozkładu. Np. dwuchromian amonowy ma przeszło pięciokrotnie wyższe ciepło rozkładu (na pierwiastki) niż nadchloran amonowy (odpowiednio 420,07 kcal/mol i 78,3 kcal/mol).

Rozkład katalityczny utleniacza

Jak już wspomniano, niektóre tlenki metali przyspieszają termiczny rozkład nadchloranu amonowego. Najskuteczniejsze są CuO, ZnO, Cr_2O_3, Co_2O_3; średnio skuteczne MnO_2, MgO; mało skuteczne Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2. Działanie inhibitujące wykazuje V_2O_5. Co więcej, w obecności różnych tlenków powstają produkty gazowe o różnym składzie [9].

Przemiany fizyczne

W przypadku łatwo topliwych utleniaczy (NH_4NO_3) i łatwo rozkładającego się składnika palnego, wewnątrz paliwa powstają pewne ilości substancji ciekłych i gazowych, które w miarę wzrostu temperatury coraz silniej oddziałują w kierunku rozerwania powierzchni. Takie samo działanie mają przemiany krystalograficzne, które zawsze przy wzroście temperatury powodują wzrost objętości. Różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej między utleniaczem a składnikiem palnym powodują liczne pęknięcia powierzchniowe. Wszystkie te zmiany powierzchniowe w dużym stopniu wpływają na przyspieszenie palenia [4].

Podsumowując powyższe można stwierdzić, że:

a. Promieniowanie cieplne będące w równowadze z temperaturą płomienia nie może być dominujące w przenoszeniu energii „w dół" do powierzchni spalania, lecz nie może być pominięte.

b. Promieniowanie w stanie braku równowagi, czyli chemiluminescencja, może być dominujące w płomieniu bogatym w paliwo, a zwłaszcza w obecności „katalizatorów".

c. Chemiluminescencja i w mniejszym stopniu promieniowanie cieplne może dostarczyć energii do fotolitycznego rozkładu składnika palnego, poza pirolizą występującą na powierzchni.

d. Ciepło dostarczone przez promieniowanie, przewodnictwo cieplne i egzotermiczne reakcje podpowierzchniowe prowadzi do

pirolitycznego rozkładu utleniacza, przyspieszanego katalitycznym działaniem tlenków metali.

6. Dopiero wówczas, gdy powierzchnia paliwa jest osłabiona przez powyższe procesy, czynnik fizyczny nabiera większego znaczenia i jest decydujący w ostatecznym rozkładzie warstwy powierzchniowej.

1.4. Ciąg i impuls właściwy

Przed przystąpieniem do projektowania składu stałego paliwa rakietowego należy wiedzieć, jakie wymagania balistyczne, termodynamiczne, mechaniczne i inne stawiane są temu paliwu. Niektóre z tych charakterystyk można przynajmniej w sposób przybliżony przewidzieć znając wpływ poszczególnych składników na parametry gotowego paliwa.

Jednym z głównych parametrów paliw rakietowych jest impuls właściwy oznaczony symbolem I_s. Impuls właściwy paliwa może być wyznaczony na podstawie badań doświadczalnych i obliczeń teoretycznych. Obliczenia teoretyczne można przeprowadzić na podstawie praw zmiany energii chemicznej na inne rodzaje energii.

Podczas procesu palenia energia chemiczna zamienia się na energię cieplną, energię promieniowania i energię potencjalną.

Energia promieniowania przechodzi częściowo na ogrzanie ścianek silnika (zamiana na ciepło), częściowo rozprasza się na zewnątrz w postaci strugi świecących gazów, a częściowo zostaje pochłonięta przez palący się materiał pobudzając go do ciągłości palenia. Wyniki niektórych badań wskazują, że dla pewnych paliw energia przechodząca ze strefy palenia do strefy paliwa pochodzi głównie z promieniowania.

Większość energii, jaka wydziela się podczas spalania, stanowi energia cieplna, która jest częściowo tracona na ogrzanie silnika i otoczenia oraz na reakcje dysocjacji, jakie zachodzą w wysokich temperaturach. Energia potencjalna wynika z wysokich ciśnień powstałych w komorze spalania podczas pracy silnika. W rezultacie rozprężenia się gazów energia cieplna i potencjalna zamieniają się w energię kinetyczną wskutek dużej szybkości produktów spalania przy ich wylocie z dyszy. W wyniku wypływu gazów spalinowych z dyszy silnika na rakietę działa siła ciągu w kierunku przeciwnym do wylotu gazów.

Wielkość siły ciągu jest najistotniejszą wielkością interesującą nas przy locie rakiety.

Według zasad dynamiki Newtona siła ta jest równa iloczynowi masy (gazów wylatujących) i przyspieszenia

$$F = ma \tag{1.3}$$

gdzie

$$a = \frac{W_1 - W_0}{t}$$

F — siła ciągu,
m — masa wylatujących gazów,
a — przyspieszenie,
W_1 — prędkość końcowa (maksymalna) wylatujących gazów,
W_0 — prędkość początkowa,
t — czas działania przyspieszenia.

Ponieważ prędkość gazów jest mierzona w odniesieniu do silnika, prędość początkowa równa się zeru, gdyż w chwili palenia (tworzenia) się gazów i silnik, i paliwo stanowią jedną całość. Wobec tego

$$a = \frac{W_1}{t}, \quad \text{a} \quad F = m\frac{W}{t}$$

(mając taką postać indeks przy W można ominąć) albo

$$F = \frac{m}{t}W$$

Stosunek m/t nazwany jest wydatkiem masowym i oznacza się go przez $G = m/t$. Jest to więc wydatek masy paliwa w jednostce czasu. Wydatek masowy jest wielkością zmienną, dlatego słuszniejszy będzie wzór

$$F = W\frac{dm}{dt} \tag{1.4}$$

Wydatek masowy $G = m/t$ można łatwo określić opierając się na fakcie, że wydatek produktów spalania w dyszy jest równy ubytkowi masy spalającego się paliwa.

Znając szybkość spalania, ciężar właściwy i powierzchnię palną paliwa stałego obliczamy G ze wzoru

$$G = A_{sp}\, r\gamma \tag{1.5}$$

gdzie: A_{sp} — powierzchnia palna ładunku,
r — szybkość spalania,
γ — ciężar właściwy paliwa.

Siła ciągu powinna być podawana w jednostkach siły — kG, a z jednostek składników siły ciągu (m/sek) · (kg/sek) wynika mkg/sek² — jest to wielokrotność fizycznej jednostki siły dyny. W celu zamiany jednostek fizycznych na mechaniczne należy podzielić jednostki fizyczne przez współczynnik zamiany 9,81, który jest właściwie wielkością przyspieszenia ziemskiego oznaczonym przez g.

Ostatecznie więc

$$F = \frac{Wm}{gt} \tag{1.6}$$

gdzie: m i t — znane z szybkości spalania i kształtu geometrycznego,
g — stała dla danej wysokości względem poziomu morza.

Wobec tego w zależności (1.6) pozostaje do wyprowadzenia wzór na W; wyprowadzamy go z równania zachowania energii strumienia.

Energia całkowita strumienia rozpatrywanego gazu składa się z następujących części:

1) energii wewnętrznej c_vT, gdzie: c_v — ciepło właściwe w stałej objętości, T — temperatura bezwzględna gazów,
2) energii chemicznej U_{ch},
3) energii kinetycznej strumienia $\frac{W^2}{2g}$,
4) energii potencjalnej ciśnienia pV (p — ciśnienie, V — objętość).

Zakładamy, że zachodzi adiabatyczny, jednowymiarowy przepływ chemicznie obojętnej mieszaniny gazów bez tarcia o ścianki. Przy takim założeniu w czasie przepływu ciepło nie jest doprowadzane ani odprowadzane od strumienia, więc energia całkowita strumienia E będzie stała

$$c_vT + ApV + U_{ch} + A\frac{W^2}{2g} = E = \text{const} \tag{1.7}$$

gdzie A — cieplny równoważnik pracy, który stosuje się przy zamianie kGm na kcal

$$A = \frac{1}{427}\,\frac{\text{kcal}}{\text{kGm}}$$

Równanie (1.7) jest niekiedy nazywane termodynamicznym równaniem gazów Bernoulliego.

Dla uproszczenia zapisu energii należy zwrócić uwagę, że $c_vT + ApV + U_{ch}$ stanowi entalpię całkowitą i_c mieszaniny gazów, zatem równanie (1.7) można napisać w postaci

$$i_c + A\frac{W^2}{2g} = \text{const} \tag{1.8}$$

Z powyższego wynika, że wzrost energii kinetycznej gazów jest równy spadkowi entalpii całkowitej, jaki następuje między dwoma przekrojami strumienia gazów

$$\frac{A}{2g}(W^2 - W_1^2) = i_{c1} - i_{c2}$$

stąd

$$W = \sqrt{W_1^2 + \frac{2g}{A}\Delta i_c}$$

Gdy za przekrój początkowy weźmiemy powierzchnię palną ładunku paliwa, wówczas $W_1^2 = 0$,
a więc

$$W = \sqrt{\frac{2g}{A}\Delta i_c} \tag{1.9}$$

Pozostaje znaleźć wyrażenie w postaci przystępnej na Δi_c. W czasie rozprężania gazu chemicznie obojętnego zmiana entalpii wyraża się zmianą temperatury i ciepła właściwego

$$\Delta i_c = c_p \Delta T \quad \Delta i_c = c_p (T_2 - T_1) \tag{1.10}$$

gdzie c_p — ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem
albo

$$-\Delta i_c = c_p (T_1 - T_2) \tag{1.11}$$

W przypadku przemiany adiabatycznej gazów

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{i} \quad T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \tag{1.12}$$

gdzie

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + AR}{C_v} = 1 + \frac{AR}{C_v} \tag{1.13}$$

k — stała adiabatyczna,
C_v — ciepło molowe gazu w stałej objętości,
C_p — ciepło molowe gazu pod stałym ciśnieniem.

Z (1.13) wynika, że

$$C_v = \frac{1}{k-1} AR \qquad C_p = \frac{k}{k-1} AR \tag{1.14}$$

Wiadomo, że zależność ciepła właściwego od molowego ma postać

$$c_p = \frac{C_p}{M} \qquad c_v = \frac{C_v}{M}$$

M — ciężar cząsteczkowy gazu.

Po podstawieniu wartości ciepła molowego z (1.14) otrzymamy

$$c_p = \frac{k}{k-1} \frac{AR}{M} \qquad c_v = \frac{1}{k-1} \frac{AR}{M} \tag{1.15}$$

Podstawiając do wzoru (1.11) wartości (1.12) i (1.15) otrzymujemy

$$-\Delta i_c = \frac{k}{k-1} \frac{AR}{M} \left[T_1 - T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \tag{1.16}$$

albo

$$-\Delta i_c = \frac{k}{k-1} \frac{ART_1}{M} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \tag{1.17}$$

(w dalszym ciągu znak minus przy Δi_c będzie pomijany).

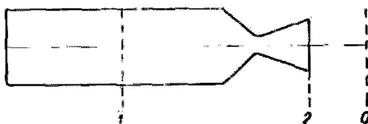
Podstawiając ostatni wzór do (1.9) otrzymujemy

$$W = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{RT_1}{M} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \tag{1.18}$$

Stosując wzór (1.18) trzeba pamiętać, że jest on słuszny dla wszystkich poprzednich założeń, a więc dla przemiany adiabatycznej (tj. gdy nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem), gdy rozprężające się gazy są chemicznie obojętne (tzn. skład gazów przez okres przepływu od przekroju *1* do przekroju *2* (rys. 1.5) nie zmienia się), oraz dla przepływu bez tarcia gazów o ścianki komory. Tak obliczona prędkość nie jest dokładna i zwykle jest wyższa od rzeczywistej o około 5%. Pamiętając jednak o tym, powyższy wzór może być stosowany do orientacyjnych obliczeń teoretycznych projektowanego paliwa. Zanim jednak przystąpi się do zastosowań wzoru (1.18) w celu obliczenia impulsu, trzeba przeprowadzić rozważania wstępne.

Ze wzoru (1.18) wynika, że prędkość wypływu gazu jest proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z temperatury spalania i wzrasta wraz ze wzrostem różnicy ciśnienia gazów w komorze spalania (p_1) i przy wylocie z dyszy (p_2). Objaśnienie indeksów poszczególnych parametrów podano na rys. 1.5.

Dla uproszczenia zakłada się, że ciśnienie w całej komorze spalania jest stałe. W istocie przez cały czas spalania istnieje stale różnica ciśnień między przednią a tylną częścią komory. Różnica ta zmienia się w czasie spalania i jest inna dla poszczególnych warunków, co oczywiście odbija się na samym procesie spalania. Jednak do rozważań nad wielkością siły ciągu może być z wystarczającą dokładnością przyjęte ciśnienie średnie. Wpływ różnicy ciśnień między przednią a tylną częścią komory na proces spalania będzie jeszcze poruszony w dalszej części książki.



Rys. 1.5. Schemat oznaczeń parametrów w silniku podczas spalania

Aby nastąpił maksymalny spadek ciśnienia, gazy muszą przy wylocie z dyszy rozprężyć się do ciśnienia otoczenia p_0. Praktycznie dla danego p_0 dysza może być skonstruowana w ten sposób, aby $p_0 = p_2$, ale biorąc pod uwagę, że silnik rakiety pracuje na różnych wysokościach (różne p_0), silnik może tylko przez jakiś moment pracować w warunkach maksymalnego wykorzystania rozprężenia. W miarę spadku p_0 musi być zwiększona powierzchnia przekroju dyszy przy wylocie tak, aby nastąpiło maksymalne rozprężenie gazów, co jest trudne do zrealizowania*. Jeżeli założymy, że dla każdego p_0 mamy dostosowaną dyszę, przy której zachodzi maksymalne rozprężenie w przekroju 2, to niższemu ciśnieniu otoczenia będzie odpowiadać większa prędkość wylotowa gazów.

Maksymalną prędkość wylotową osiąga się przy pracy silnika w przestrzeni międzyplanetarnej, gdy $p_0 = p_2 \approx 0$.
Wówczas

$$W_{max} = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{RT_1}{M}} \tag{1.19}$$

---

* Dokładne dane dotyczące projektowania dysz znajdzie czytelnik w licznych publikacjach [7.30]

Trzecią podstawową wielkością (oprócz temperatury i ciśnienia), od której zależy prędkość wylotowa produktów spalania, jest ciężar cząsteczkowy tych produktów. Szybkość wylotowa jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z tego ciężaru.

Stosując wzór (1.19), możemy obliczyć maksymalny ciąg, maksymalny impuls i maksymalny impuls właściwy. Te maksymalne wartości charakterystyk silnika nie są w praktyce osiągalne (rzadko silniki pracują w warunkach $p_0 \approx 0$). Bliższe prawdy są obliczenia tzw. impulsu idealnego i właściwego impulsu idealnego. Przy obliczeniach tych przyjmuje się, że ciśnienie otoczenia

$$p_0 = p_2 = 1 \text{ ata}$$

Jest to więc obliczenie pracy silnika w warunkach ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu na poziomie morza i z dyszą pozwalającą na rozprężenie gazów przy jej wylocie do 1 ata.

Podsumowując należy stwierdzić, że istnieją pojęcia rzeczywistej prędkości wylotowej gazów, prędkości maksymalnej, prędkości idealnej oraz prędkości wynikającej z eksperymentalnych pomiarów ciągu. Odpowiednio do tych pojęć prędkości, istnieją pojęcia ciągu, impulsu i impulsu właściwego.

Stosując wzór (1.18) do wzoru (1.6) otrzymamy

$$F = \frac{m}{gt}\sqrt{2g\frac{k}{k-1}\frac{RT_1}{M}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \tag{1.20}$$

Po przekształceniu otrzymujemy

$$F = G\sqrt{\frac{2k}{g(k-1)}\frac{RT_1}{M}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \tag{1.21}$$

Całkując siłę ciągu w czasie, otrzymamy impuls całkowity silnika I

$$I = \int_0^t F\,dt \tag{1.22}$$

Wzór ten stosuje się przy opracowywaniu wyników ekspery-

es siły ciągu w czasie całkuje się go
vity.
ru praktycznego w obliczeniach teore-
iła ciągu w czasie działania jest stała.

wym 1, a paliwo stałe
ich impuls objętościowy
których stosowanych s
licy 1.1

Wówczas

$$I = Ft \tag{1.23}$$

Podstawiając F z (1.20) otrzymamy

$$I = m\sqrt{\frac{2k}{g(k-1)}\frac{RT_1}{M}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \tag{1.24}$$

Jak powiedziano na wstępie, dla charakterystyki paliwa najważniejszym parametrem jest impuls właściwy I_s.

$$I_s = \frac{I}{m} = \sqrt{\frac{2k}{g(k-1)}\frac{RT_1}{M}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \tag{1.25}$$

Ze wzoru (1.23) wynika, że I ma wymiar kG · sek, a I_s otrzymuje się przez podzielenie całkowitego impulsu przez masę całego paliwa wyrażoną w kg. Dlatego I_s ma wymiar kG · sek/kg, co zwykle zapisuje się jako sek, chociaż miano to formalnie nie jest właściwe. Impuls właściwy wskazuje więc na ilość kilogramosekund impulsu, który można otrzymać przy spaleniu 1 kg paliwa. Impuls właściwy dla większości paliw ciekłych jest większy niż dla paliw stałych i osiąga często więcej niż 300 sek, podczas gdy dla najlepszych paliw stałych niewiele przekracza 250 sek.

Przy wyborze paliw nie można jednak kierować się jedynie tym wskaźnikiem. Ważnym czynnikiem jest ciężar właściwy paliwa. Większy ciężar właściwy pozwala w małej objętości „umieścić większy impuls", nawet gdy I_s jest stosunkowo małe. Dzieje się tak w przypadku paliw stałych, których ciężar właściwy przemawia na ich korzyść w porównaniu z paliwami ciekłymi. Dla porównania niekiedy wprowadza się pojęcie objętościowego impulsu właściwego, nazywanego niekiedy gęstościowym impulsem właściwym

$$I_{sob} = I_s\gamma \left[\frac{\text{kG} \cdot \text{sek}}{\text{dcm}^3}\right] \tag{1.26}$$

Np. gdy mamy paliwo ciekłe nawet o $I_s = 300$ i ciężarze właści-
$I_s = 200$ i ciężarze właściwym 1,5, to
dzie równy 300. Impuls właściwy nie-
ch paliw rakietowych podano w tab-

mentalnych; mają
otrzymuje impul
W celu otrzyma
cznych zakładan

Tablica 1.1

Impulsy właściwe ważniejszych stałych paliw rakietowych

Skład	Impuls właściwy [sek]
Paliwa złożone	
NH_4ClO_4 + żywica poliestrowa	180 ÷ 200
NH_4ClO_4 + chlorek poliwinylu	225
NH_4ClO_4 (60%) + poliuretan (25%) + inne dodatki (15%)	240
NH_4ClO_4 + polibutadien	250
Utleniacz (65%) + nitropoliuretan	250
NH_4ClO_4 + poliizobutylen + dekaboran	260
Utleniacz + poliuretan + metale lekkie	270
$KClO_4$ + asfalt	180 ÷ 195
$KClO_4$ + $(C_2H_2O)_n$	165 ÷ 210
$NaNO_3$ + pikrynian amonu + lepiszcze	180
NH_4NO_3 + $(C_2H_4O)_n$	195
$LiClO_4$ + różne lepiszcza	250 ÷ 300
Paliwa koloidalne [%]	
wyciskane	
Nitroceluloza 50 ÷ 60	
Nitrogliceryna 30 ÷ 45	200 ÷ 250
Plastyfikator 1 ÷ 10	
odlewane	
Nitroceluloza 45 ÷ 55	
Nitrogliceryna 25 ÷ 40	200 ÷ 220
Plastyfikator 10 ÷ 25	

Z tablicy wynika, że — biorąc pod uwagę dostępność surowców i impuls właściwy — najważniejszymi paliwami są paliwa na bazie nadchloranu amonu. Na nim oparte paliwa, przy doborze wysokoenergetycznego składnika palnego i innych dodatków (np. metale lekkie), mogą osiągać impuls właściwy do 270 sek.

Nadchloran potasu mający większy ciężar właściwy niż nadchloran amonu może dawać dostatecznie duży objętościowy impuls właściwy, chociaż impuls właściwy wagowy jest znacznie mniejszy od impulsu paliw z nadchloranem amonu. Paliwa na azotanie amonu mają znacznie mniejszy impuls właściwy wagowy i objętościowy od dwóch poprzednich, mogą być jednak brane pod uwagę z powodu taniego surowca.

Paliwo oparte na nadchloranie litu, chociaż ma najwyższy impuls właściwy, jednak nie może być brane pod uwagę ze względu na drogi i trudno dostępny surowiec. Paliwa koloidalne, jak widać z tabl. 1.1, w wielu wypadkach mogą się równać pod względem impulsu właściwego z paliwami złożonymi, a od dawna opracowana ich technologia sprawia, że są one dość szeroko stosowane do chwili obecnej.

Niekiedy podaje się przykłady obliczeń dla porównania ekonomiczności paliw stałych i ciekłych. Cenę 1 kg ciężaru rakiety określa się wg wzoru

$$K_R = \xi K_p + (1 - \xi)\, K_N$$

gdzie: K_p — cena 1 kg paliwa,
K_N — cena 1 kg konstrukcji rakiety bez paliwa,
ξ — współczynnik paliwowy $= \frac{W_p}{W_R}$
w którym: W_p — ciężar paliwa, W_R — ciężar startowy całej rakiety bez ciężaru użytecznego (głowicy).

Roberts Ernest R. podaje [10] dla paliw stałych maksymalne
K_N = 44 dolary za 1 kg,
K_p = 2,2 dolara za 1 kg,
ξ = 0,9

Wobec tego, przy $I_s = 245$ sek, cena 1 kg startowego ciężaru rakiety wynosi 6,38 dol. Cena 1 kg ciężaru startowego rakiety na paliwo płynne (w związku z wysoką ceną K_N = 200 dol. i dużym współczynnikiem ξ) wynosi średnio 13 dol., nawet dla paliw najtańszych. A więc, nawet gdy przyjmiemy, że rakieta na paliwo stałe jest 1,5 raza cięższa od rakiety na paliwo ciekłe, to i tak cena jej będzie ok. 27% niższa. Należy jeszcze zwrócić uwagę na dogodniejsze warunki magazynowania, eksploatacji, stosunkową niezawodność działania, co przemawia na korzyść paliw stałych.

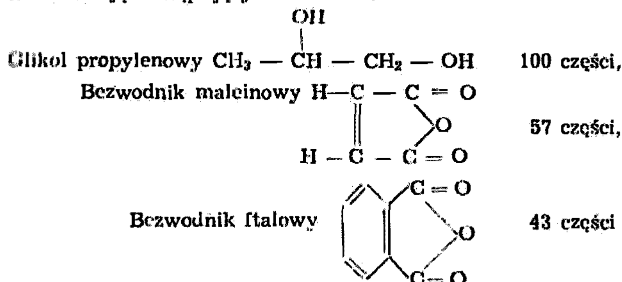
1.4.1. Przykład obliczania teoretycznego impulsu właściwego dla złożonego paliwa rakietowego

Określenie wzoru sumarycznego części organicznej paliwa

Weźmy np. paliwo typu złożonego, w którym jako substancji palnej i lepiszcza użyto żywicy poliestrowej, a jako utleniacza — nadchloranu potasu.

Żywica poliestrowa (oznaczana „Polimal 110") jest mieszaniną

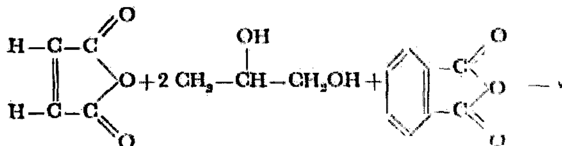
poliestru (55%) i styrenu (45%). Poliester otrzymuje się przez kondensację następujących składników:



Jak widzimy, składnikiem, który może być zdolny do polimeryzacji, jest bezwodnik maleinowy; dzięki niemu żywica może polimeryzować. W obecności styrenu zachodzi kopolimeryzacja kondensatu ze styrenem, tzw. utwardzanie żywicy. W kondensacie na jeden mol bezwodnika przypada jeden mol glikolu. W danych technologicznych żywicy podany jest zwykle ciężar cząsteczkowy przypadający na jedno podwójne wiązanie i ciężar cząsteczkowy meru (średni ciężar układu glikol-kwas). Z tych danych technologicznych wynika, że wszystkie grupy kwasowe i alkoholowe są zestryfikowane. Można to sprawdzić wg tabl. 1.2.

Sumaryczny iloczyn ciężaru cząsteczkowego i ilości moli podzielony przez 100 (ilość moli glikol-kwas) powinien dać ciężar molowy meru. Z podzielenia otrzymamy 195,76. Podany jest ciężar molowy meru równy 177,7, a więc mniejszy o ciężar molowy wody.

Wynika z tego, że w mieszaninie zaszła całkowita kondensacja, łącznie z grupami na końcu łańcucha. Na podstawie danych można ułożyć schematyczną, ale zgodną z danymi liczbowymi, strukturę kondensatu. Ponieważ bezwodnika ftalowego jest mniej niż maleinowego, wynika stąd, że 86% kondensatu (podwójna ilość części bezwodnika ftalowego) powstało z połączenia dwóch glikoli i dwóch różnych bezwodników



```
          H    O    CH₃             O
          |   //    |               ||
          C — C — O — CH — CH₂ — O — C —  /\
 ——→      ||                             |  |
 — 2H₂O   C — C — O — CH — CH₂ — O — C —  \/
          |    \\   |               ||
          H    O    CH₃             O
```

Wzór sumaryczny produktu $C_{18}H_{18}O_8$.

Pozostałe 14% kondensatu powstaje z glikolu i bezwodnika maleinowego. Najprostsza postać tego produktu to skondensowane dwie cząsteczki glikolu z dwiema cząsteczkami bezwodnika.

```
           O    CH₃              O
          //    |                ||
 H — C — C — O — CH — CH₂ — O — C — C — H
     ||                              ||
 H — C — C — O — CH — CH₂ — O — C — C — H
          \\    |                ||
           O    CH₃              O
```

Wzór sumaryczny $C_{14}H_{16}O_8$.

Praktycznie takie pierścienie produktu kondensacji mogą być dużo większe, ale wzór sumaryczny sprowadzać się będzie do przytoczonej najprostszej postaci.

Z tych dwóch wzorów sumarycznych oblicza się średni wzór sumaryczny, uwzględniający procentowy udział każdego z nich. W tym końcowym wzorze będą następujące ilości atomów:

$$C = \frac{86}{100} 18 + \frac{14}{100} 14 = 17{,}44$$

$$H = \frac{86}{100} 18 + \frac{14}{100} 16 = 17{,}72$$

$$O = \frac{86}{100} 8 + \frac{14}{100} 8 = 8{,}00$$

Średni wzór sumaryczny ma więc postać $C_{17,44}H_{17,72}O_8$, a jego ciężar cząsteczkowy wynosi 355.



Skład żywicy poliestrowej zastosowanej w przykładzie obliczeń impulsu właściwego

Składnik kondensatu	c.cz.	Ilość cz. wag. w kondensacie	Iloczyn c.cz. i ilości moli
$CH_3-CH(OH)-CH_2OH$	76,09	100	7609
$H-C-C(=O)-O-C(=O)-C-H$ (z wiązaniem $C=C$)	98,06	57	5589
$C_6H_4(CO)_2O$	148,11	43	6369
—	—	—	razem 19576

Przyjmując zgodnie z podanym składem, że 355 g to 55% składu żywicy, obliczamy ilość styrenu, w gramach, przypadającą na tę ilość kondensatu

$$\frac{45}{55}355 = 291$$

Uproszczony sumaryczny wzór styrenu CH ma ciężar cząsteczkowy 13. Wobec tego krotność CH, jaka przypada na obliczoną ilość, wynosi 291 : 13 = 22,38.

Sumując otrzymujemy:

Wzór sumaryczny kondensatu	$C_{17,44}H_{17,72}O_8$ (c.cz. 355)
Wzór sumaryczny styrenu	$C_{22,38}H_{22,38}$ (c.cz. 291)
Ogólny wzór sumaryczny lepiszcza	$C_{39,82}H_{40,10}O_8$ (c.cz. 646)

Określenie wymaganego procentowego składu paliwa

Przystępując do projektowania paliwa złożonego należy przede wszystkim ustalić wymagany stosunek lepiszcza do utlenia-

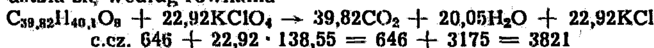
cza. W tym celu w pierwszym rzędzie trzeba znać równanie rozkładu utleniacza.

Równanie rozkładu nadchloranu potasu ma postać



$$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$$

Spalanie paliwa może być pełne i niepełne. W przypadku spalania pełnego (C do CO_2 i H do H_2O) procentowy skład paliwa ustala się według równania



$$C_{39,82}H_{40,1}O_8 + 22,92KClO_4 \rightarrow 39,82CO_2 + 20,05H_2O + 22,92KCl$$

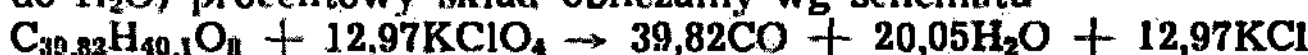
$$\text{c.cz. } 646 + 22,92 \cdot 138,55 = 646 + 3175 = 3821$$

$$3821 - 100\%$$
$$646 - X$$

$$X = \frac{64600}{3821} = 16,9\% \text{ lepiszcza}$$

$$83,1\% \ KClO_4$$

Dla niepełnego spalania, ale pełnego zgazowania (C do CO i H do H_2O) procentowy skład obliczamy wg schematu



$$C_{39,82}H_{40,1}O_8 + 12,97KClO_4 \rightarrow 39,82CO + 20,05H_2O + 12,97KCl$$

$$\text{c.cz. } 646 + 12,97 \cdot 138,55 = 646 + 1797 = 2443$$

$$2443 - 100\%$$
$$646 - X$$

$$X = \frac{64600}{2443} = 26,4\% \text{ lepiszcza}$$

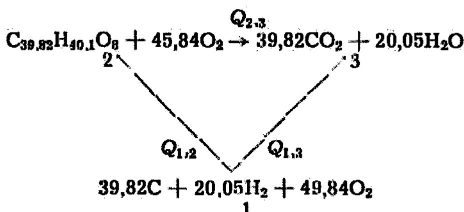
$$73,6\% \ KClO_4$$

Nie każdy skład określony i uzasadniony w sposób czysto teoretyczny da się zrealizować ze względów technologicznych. Z dwu obliczonych wyżej składów pierwszy jest korzystniejszy pod względem energetycznym, drugi natomiast, choć nieco gorszy ze względów energetycznych, jest o wiele łatwiej sporządzany w praktyce technologicznej. Dlatego też paliwa tego typu są zawsze zbliżone do składu drugiego, który jest również podstawą przy niżej przytoczonych dalszych obliczeniach, prowadzących do określenia impulsu właściwego.

Określenie entalpii substratów

W celu obliczenia impulsu właściwego dla danego paliwa wg wzoru (1.25) trzeba koniecznie znać temperaturę palenia i dokładne równanie rozkładu. Do obliczenia temperatury i składu spalin potrzebna jest znajomość efektu cieplnego reakcji roz-

kładu, który wynika ze znajomości entalpii substratów i produktów. Entalpię żywic i różnych polimerów oznacza się zwykle z podanego ciepła spalania (gdy ciepła spalania nie ma w literaturze, należy je wyznaczyć kalorymetrycznie). Wyznaczone ciepło spalania dla rozpatrywanej żywicy wynosi 7110 kcal/kg. Entalpię oblicza się na zasadzie prawa Hessa wg schematu



gdzie: $Q_{2,3}$ — ciepło spalania żywicy (zmierzone),
$Q_{1,3}$ — ciepło tworzenia produktów (obliczone),
$Q_{1,2}$ — szukane ciepło tworzenia żywicy.

$$Q_{2,3} = 7110 \text{ kcal/kg} = \frac{646 \cdot 7110}{1000} = 4593 \text{ kcal/mol}$$

$$Q_{1,3} = 39,82\, \Delta H^0_{CO_2} + 20,05\, \Delta H^0_{H_2O_c} = 39,82 \cdot 94 + 20,05 \cdot 68,3 = $$
$$= 5108 \text{ kcal}$$

gdzie $\Delta H^0_{CO_2}$ — entalpia normalna dwutlenku węgla,
$\Delta H^0_{H_2O_c}$ — entalpia normalna wody jako cieczy.

Z prawa Hessa

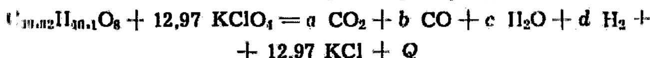
$$Q_{1,3} = Q_{1,2} + Q_{2,3}$$

$$Q_{1,2} = Q_{1,3} - Q_{2,3} = 5108 - 4593 = 515 \text{ kcal/mol}$$

Ciepło tworzenia $KClO_4$ wynosi 12,7 kcal/mol*.

Obliczenie temperatury palenia i skład spalin

Dla badanego składu (na niepełne spalanie) układa się równanie rozkładu o kilku niewiadomych współczynnikach:


$$C_{39,82}H_{40,1}O_8 + 12,97\ KClO_4 = a\ CO_2 + b\ CO + c\ H_2O + d\ H_2 +$$
$$+ 12,97\ KCl + Q$$

* *Sprawocznik chimika.* Gosudarstwiennoje Chimiczeskoje Izdatielstwo, Moskwa-Leningrad 1952.

Obliczenie temperatury i składu spalin ogranicza się właściwie do znalezienia tych współczynników.

Układamy następujący układ równań:

1) $a + b = 39{,}82$ — suma węgli,
2) $2c + 2d = 40{,}1$ — suma wodorów,
3) $2a + b + c = 4 \cdot 12{,}97 + 8$ — suma tlenów,
4) $a + b + c + d + 12{,}97 = n$ — suma wszystkich cząsteczek,
5) $K_{gw} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{b \cdot c \cdot 70}{a \cdot d \cdot n}$ — stała równowagi gazu wodnego $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ przy ciśnieniu 70 atn.

Przytoczony układ równań jest układem najprostszym, jakie są stosowane przy tego rodzaju obliczeniach. Niemniej w konkretnym przykładzie, gdy ilość tlenu w składzie paliwa nie jest wystarczająca do pełnego spalenia (CO_2 i H_2O) i gdy wiadome jest, że temperatura spalania nie jest zbyt wysoka, zastosowane uproszczenie jest wystarczająco dokładne.

W innych przypadkach, gdy w paliwie jest dostateczna ilość tlenu, należy zamiast stałej równowagi gazu wodnego uwzględnić oddzielnie stałą dysocjacji dwutlenku węgla i stałą dysocjacji wody.

$$K_{CO_2} = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = \frac{b^2 \cdot e \cdot 70}{c^2 n}$$

$$K_{H_2O} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{d^2 \cdot e \cdot 70}{c^2 \cdot n}$$

W ten sposób mamy jedno równanie i jedną niewiadomą (przy O_2 współczynnik e) więcej, a więc sposób rozwiązania układu pozostaje ten sam. W przypadku wyższych temperatur (ponad 2500°K) należy również koniecznie uwzględniać dysocjację cząsteczek na atomy, przez co mamy do czynienia z większą liczbą niewiadomych i większą liczbą równań. Wówczas również system rozwiązania pozostaje ten sam, chociaż, oczywiście, rozwiązanie układu większej ilości równań wymaga więcej pracy*.

W naszym przypadku, gdy mamy paliwo o stosunkowo niedużej kaloryczności i przy niedostatecznej ilości tlenu, korzystamy poza równaniami bilansu materiałowego tylko ze stałej równowagi gazu wodnego.

---

* Szczegółowe dane można znaleźć w książce W. Kozakiewicza [30].

Równanie równowagi gazu wodnego ma postać



$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

jest ono swego rodzaju sumą równań dysocjacji CO_2 i H_2O



$$CO_2 \rightleftarrows CO + \tfrac{1}{2}\, O_2$$



$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2$$

Przy niedoborze tlenu w paliwie tlen wydzielający się przy dysocjacji CO_2 może utlenić wodór wydzielający się podczas dysocjacji pary wodnej i odwrotnie, tlen z H_2O może utlenić CO.

W ten sposób układ pięciu równań będzie rozwiązany, gdy założymy jakąś wartość K_{gw}. Wówczas będziemy mieli pięć niewiadomych (*a*, *b*, *c*, *d*, *n*). Zakłada się więc odpowiednią temperaturę, dla której z tablic odczytuje się wartość K_{gw}.

Zakładamy, że $T = 1800°K$, a $K_{gw} = 3{,}967$ [14].

Z pierwszych czterech równań bilansu materiałowego wygodnie jest wyznaczyć niewiadome przy pomocy jednej niewiadomej, np. *d*:

$$c = 20{,}05 - d$$
$$b = 39{,}82 - d \qquad a = d$$
$$n = 72{,}84$$

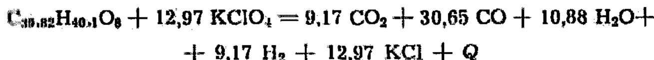
Po podstawieniu tych wielkości do równania równowagi gazu wodnego obliczamy *d*

$$\frac{b \cdot c \cdot 70}{a \cdot d \cdot n} = \frac{(39{,}82 - d)(20{,}05 - d) \cdot 70}{d \cdot d \cdot 72{,}84} = 3{,}967$$

Po rozwiązaniu otrzymamy $d = 9{,}17$, a więc

$$a = 9{,}17$$
$$b = 39{,}82 - 9{,}17 = 30{,}65$$
$$c = 20{,}05 - 9{,}17 = 10{,}88$$
$$n = 72{,}84$$

Wobec tego równanie rozkładu w I przybliżeniu ma postać



$$C_{39,82}H_{40,1}O_8 + 12{,}97\, KClO_4 = 9{,}17\, CO_2 + 30{,}65\, CO + 10{,}88\, H_2O +$$
$$+ 9{,}17\, H_2 + 12{,}97\, KCl + Q$$

Wynik obliczeń z I przybliżenia sprawdza się porównując entalpie produktów i substratów, które w wypadku prawdziwości założeń wstępnych temperatury powinny być równe.

Entalpia normalna i entalpia standartowa są to synonimy tego samego pojęcia, które niekiedy nazywa się w skrócie „entalpią”

i którego nie należy utożsamiać z entalpią absolutną. Ciepło tworzenia jest to entalpia standartowa związku w warunkach normalnych — standartowych (25°C; 1 ata).

Ciepło tworzenia substratów składa się z

ciepła tworzenia żywicy		515 kcal
ciepła tworzenia $KClO_4$	12,97 · 112,7 =	1460 kcal
	Razem	1975 kcal

Entalpia standartowa produktów spalania składa się z sumy entalpii poszczególnych produktów w warunkach spalania.

Tablice stałych termodynamicznych nie podają entalpii KCl w wysokich temperaturach, wobec tego oblicza się ją sumując

ciepło tworzenia KCl	104,3
ciepło ogrzania stałego KCl (1093—298)0,013 =	— 10,4
ciepło topnienia KCl	— 6,4
ogrzewanie ciekłego KCl (1680—1093) 0,0165 =	— 9,6
ciepło parowania KCl	— 38,84
ogrzewanie gazowego KCl (1800—1680) 0,009 =	— 1,1

W sumie entaplia KCl wynosi 38 kcal/mol

W przytaczanym przykładzie entalpia produktów składa się z entalpii

KCl	12,97 · 38	=	492
CO_2	9,17 · 74,99	=	687
CO	30,65 · 14,55	=	447
H_2O	10,88 · 42,81	=	466
H_2	9,17 · (—11,07)	=	—101
	Razem		1991 kcal

Różnica między entalpią produktów i substratów wynosi 1991 — 1975 = 16 kcal.

Różnica w entalpii do 20 kcal jest dopuszczalna, wobec tego dane z I przybliżenia można przyjąć za prawdziwe.

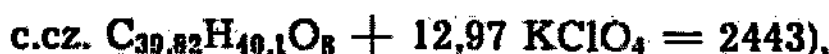
Obliczanie impulsu właściwego

Mając dokładne równanie rozkładu można obliczyć średni ciężar cząsteczkowy produktów spalania M i w celu obliczenia średniego wykładnika adiabaty k średnie ciepło molowe pod stałym ciśnieniem C_p i w stałej objętości C_v.

Średni ciężar cząsteczkowy produktów spalania

$$M = \frac{m}{n} = \frac{2443}{72,84} = 33,55$$

gdzie: m — ciężar w gramach rozpatrywanej ilości spalonego paliwa (w naszym wypadku jest to



c.cz. $C_{39,82}H_{40,1}O_8 + 12,97\ KClO_4 = 2443$),

n — suma powstających moli gazu.

Wartości C_p i C_v dla 1800°K oblicza się ze wzorów podanych w tablicach dla poszczególnych gazów*.

$$C_{p\,CO_2} = 7,7 + 5,3 \cdot 10^{-3}\ 1800 - 0,83 \cdot 10^{-6}\ 1800^2 = 14,46$$
$$C_{p\,CO} = 6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1800 = 8,76$$
$$C_{p\,H_2O} = 7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3}\ 1800 = 12,07$$
$$C_{p\,H_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}\ 1800 = 8,08$$
$$C_{p\,KCl} = \text{wartość przybliżona [15]} = 9,0$$

$$C_{p\,śr} = \frac{\Sigma \text{mol} \cdot C_p}{n} =$$

$$= \frac{9,17 \cdot 14,46 + 30,65 \cdot 8,76 + 10,88 \cdot 12,07 + 9,17 \cdot 8,08 + 9 \cdot 12,97}{72,84}$$

$$C_{p\,śr} = 10,07 \quad C_v = 10,0700 - 1,9872 = 8,0828$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{10,0700}{8,0828} = 1,246$$

Podstawiając wszystkie dane do wzoru (1.25) otrzymamy:

$$t_s = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,246}{9,81\,(1,246 - 1)} \cdot \frac{(427 \cdot 1,9872) \cdot 1800}{33,55} \left[1 - \left(\frac{1}{70}\right)^{\frac{1,246-1}{1,246}}\right]}$$

Po wyliczeniu

$$t_s = 164,7 \text{ sek}$$

* Kalendarz chemiczny, t. I, str. 422. PWT. Warszawa 1954.

W praktyce sprawdzone podobne składy dają impuls zbliżony do powyższej wartości przy czym może on być większy przy spalaniu pod wyższym ciśnieniem. Maksimum dla podobnych paliw I_s osiąga się przy ciśnieniu ok. 85 atn.

1.4.2. Opracowywanie wyników badań eksperymentalnych

Badanie stałych paliw rakietowych przeprowadza się głównie w komorach z dyszą mierząc siłę ciągu i ciśnienia w czasie. Aparatura do tych pomiarów składa się z następujących zasadniczych części: komora spalania, czujniki odbierające mierzone parametry, aparatura rejestrująca. Komora spalania w chwili pomiaru może znajdować się w położeniu poziomym lub pionowym. Poza dyszą komora taka powinna mieć otwory na czujniki ciśnienia (jeden przy dnie, drugi przy dyszy) i bezpieczniki ciśnienia, które otwierają się przy niepożądanym, zbyt gwałtownym wzroście ciśnienia. Czujniki mogą być bardzo różne, najczęściej jednak używane są czujniki wzbudzające impuls elektryczny, tzn. indukcyjne, piezoelektryczne, pojemnościowe (kondensatorowe), tenzometryczne i inne. Inny rodzaj to czujniki mechaniczne i optyczne. Aparatura rejestrująca w przypadku czujników wytwarzających impulsy elektryczne to przeważnie oscylografy wielopętlicowe.

Dla przykładu — spalono ładunek w kształcie rury, o wymiarach $D = 41$ mm, $d = 8$ mm, $l = 128$ i o ciężarze 300 g. Wymiary komory: średnica wewnętrzna = 44,5 mm, długość 162 mm, średnica krytyczna dyszy 10,3 mm. Stosowano podsypkę pirotechniczną (5 g) z zapłonnikiem elektrycznym. Mierzono czas, ciśnienie i ciąg. Wykres ciśnienia i ciągu przedstawia rys. 1.6 i 1.7. Z danych tych wynika czas spalania, średnie i maksymalne ciśnienie spalania, średni i maksymalny ciąg. Z tego wykresu spalania można obliczyć impuls całkowity, impuls właściwy i prędkość spalania, a dla kilku spalań w różnych ciśnieniach i w różnych temperaturach wyznaczyć ilościową zależność szybkości spalania od ciśnienia i temperatury. Czas palenia wynikający z wykresu przy znanej skali przyrządu rejestrującego wynosi ok. 0,42 sek. Średnie ciśnienie spalania obliczamy ze wzoru

$$p_{śr} = \frac{\int_0^t p\,dt}{t}$$

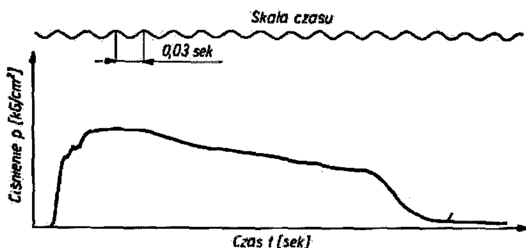
W naszym przypadku powierzchnia pod krzywą p (t) na rys. 1.6 wynosi* 1680 mm², skala ciśnienia 4,75 kG/cm². Skala czasu

* Mierzona w oryginale.

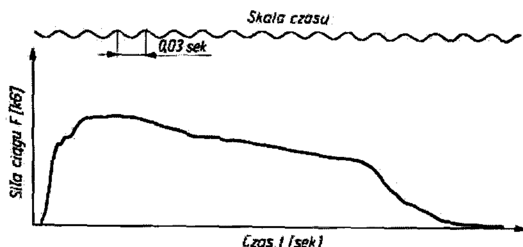
0,2 : 37 = 0,0054 sek/mm. Podstawiając te dane do powyższego równania otrzymay

$$p_{\acute{s}r} = \frac{1680 \cdot 4,75 \cdot 0,0054}{0,42} = 102,3 \text{ kG/cm}^2$$

Maksymalne ciśnienie spalania wynika bezpośrednio z wykresu i przyjętej skali: 4,75 · 35 = 166 kG/cm².



Rys. 1.6. Wykres ciśnienia w czasie, zarejestrowany na oscylografie podczas spalania



Rys. 1.7. Wykres siły ciągu w czasie, zarejestrowany na oscylografie podczas spalania

Podobnie z wykresu ciągu oblicza się ciąg średni i maksymalny

$$F_{\acute{s}r} = \frac{\int_0^t F \cdot dt}{t} = \frac{I}{t}$$

jest to impuls całkowity podzielony przez czas

$$I = \int_0^t F \cdot dt = \underset{\substack{\text{powierzchnia}\\ \text{pod krzywą}\\ \text{m}^2}}{2180} \cdot \underset{\substack{\text{skala}\\ \text{siły ciągu}\\ \text{kG/mm}}}{43} \cdot \underset{\substack{\text{skala}\\ \text{czasu}\\ \text{sek/mm}}}{0{,}0054} = 50{,}6 \text{ kG} \cdot \text{sek}$$

$$F_{śr} = \frac{I}{t} = \frac{50{,}6}{0{,}42} = 120{,}5 \text{ kG}$$

$$F_{max} = 4{,}3 \cdot 37 = 159{,}1 \text{ kG}$$

$$\text{Impuls właściwy } I_s = \frac{I}{m} = \frac{50{,}6 \text{ kG} \cdot \text{sek}}{0{,}3 \text{ kg}} = 168{,}7 \text{ sek}$$

Szybkość spalania wynika z grubości warstwy palnej i czasu. W naszym przypadku

$$r = \frac{41 - 8}{4 \cdot 0{,}42} = 19{,}6 \text{ mm/sek} = 1{,}96 \text{ cm/sek}$$

1.5. Spalanie erozyjne

Rozpatrywane zależności szybkości palenia od podstawowych parametrów (ciśnienia i temperatury początkowej) odnoszą się do spalania czołowego. Przy spalaniu ładunków o takich kształtach, gdy równolegle do ścianek spalania przepływa strumień gazów, szybkość spalania zależy jeszcze od innych czynników. Jednym z nich jest szybkość przepływających gazów. W przypadku spalania erozyjnego istnieją wprawdzie różne matematyczne ujęcia, ale wszystkie opierają się na podobnej interpretacji mechanizmu zjawiska. W celu podtrzymania palenia powierzchnia paliwa musi otrzymywać ciepło, dzięki któremu jego temperatura podnosi się do temperatury zapłonu. Do powierzchni paliwa ciepło przechodzi przez strefę początkowego zgazowania, w której następuje pierwszy stopień spalania.

Strefa zgazowania ma grubość kilku setnych milimetra [17] i jest niekiedy nazywana strefą przejściową [18]. Przez tę strefę przechodzi ciepło od strefy płomienia, w której zachodzi główny proces spalania. Od ilości przekazanego ciepła zależy liniowa szybkość spalania paliwa. Przez strefę przejściową ciepło przekazywane jest drogą przewodnictwa, promieniowania i konwekcji.

Przy równoległym przepływie gazów obok powierzchni palnej zaczyna nabierać większego znaczenia przewodnictwo cieplne

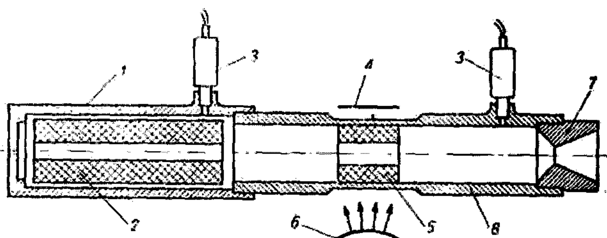
drogą konwekcji. Konwekcja cieplna jest proporcjonalna do szybkości przepływających obok gazów. Szybkość ta wzrasta wzdłuż ładunku paliwa od strony przedniej do wylotu dyszy. Stąd erozyjność spalania wzrasta wzdłuż ładunku, poczynając od części dennej komory do części wylotowej. Dobrze jest rozpatrzyć początkowo metody eksperymentalne oznaczenia erozyjnego spalania, aby następnie przystąpić do matematycznego ujęcia zagadnienia. Metody eksperymentalne oznaczania erozji są bardzo różnorodne, podobne jak próby matematycznego ujęcia tego zagadnienia. Wszystkie metody obliczeń teoretycznych dają wyniki w większym lub mniejszym stopniu zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Trudności w jednoznacznym ujęciu teoretycznym oraz w opracowaniu uniwersalnych metod eksperymentalnych polegają na tym, że szybkość spalania zależy jednocześnie od bardzo wielu czynników, które wzajemnie się nakładają i nie można rozpatrywać jednych wykluczając inne. Czynnikami tymi są np. ciśnienie, temperatura początkowa ładunku, temperatura płomienia przy spalaniu, ciepło wybuchu, skład produktów spalania, szybkość gazów przepływających równolegle do spalającej się powierzchni itp.

1.5.1. Badanie eksperymentalne spalania erozyjnego

W doświadczeniach używane są podwójne komory spalania. W jednej części komory wytwarzają się tylko gazy powodujące erozję, w drugiej — a właściwie w rurce połączonej z pierwszą komorą — znajdują się badane próbki. Ciśnienie w takim silniku i wydatek gazu były zmieniane przez zmianę przekroju krytycznego dyszy i wielkości ziarna wytwarzającego strumień gazu. Próbki paliwa badanego miały kształt krótkich rurek palących się wewnątrz, tabletek, pasków i wkładek w kształcie dyszy. Do badań brano paliwa złożone (tabl. 1.3). Z tablicy widać, że badano paliwa o różnej zawartości substancji utleniającej, a więc różnej energetyczności. W ten sposób można było badać erozję w różnych temperaturach spalania. Interpretacja wyników jest jednak utrudniona, gdyż wraz z energetycznością paliwa zmienia się ciężar cząsteczkowy jego produktów spalania, przewodnictwo cieplne paliwa, szybkość spalania bez erozji itp. W związku z tym rozstrzygnięcie, który z tych czynników decyduje o zmianie wielkości erozyjnego spalania, jest dość trudne. Niemniej uzyskane wyniki są bardzo interesujące i porównywalne z wielu innymi doświadczeniami, co wskazuje na słuszność wybranej metody.

Do badania zmiany wymiaru ziarna w czasie zastosowano promienie Roentgena. Schemat komory i urządzenia pomiaru zmia-

ny wielkości badanego ładunku przedstawia rys. 1.8. W oddzielnym silniku ładunek podstawowy po zapaleniu wytwarza strumień gazu przepływającego przez rurkę badanego paliwa. Po pewnym, dowolnie wybranym czasie robi się zdjęcie rentgenowskie badanej rurki. W ten sposób otrzymuje się określone zwiększenie wewnętrznej średnicy rurki w określonym czasie, z czego wynika szybkość spalania.



Rys. 1.8. Komora do badań spalania erozyjnego:

1 — silnik, 2 — ładunek podstawowy, 3 — czujnik ciśnienia, 4 — błona fotograficzna, 5 — badany ładunek rurowy, 6 — źródło promieni Roentgena, 7 — dysza, 8 — rura stalowa

Znając średnie ciśnienie w rozpatrywanym czasie i szybkość spalania paliwa bez erozji przy tym ciśnieniu, można ustalić szybkość spalania erozyjnego.

Szybkość spalania paliwa bez erozji ustala się w tzw. bombie Crawforda (rys. 2.1). Zasada oznaczania polega tutaj na oznaczaniu szybkości spalania pręcika paliwa spalającego się tylko na powierzchni czołowej.

W urządzeniu badającym spalanie erozyjne zamiast promieni Roentgena można stosować okienka z płytek kwarcowych, do których przykleja się tabletkę paliwa. Po spaleniu tabletki (o znanej grubości przy znanym średnim ciśnieniu) przez okienko zostanie wysłany sygnał świetlny oznaczający koniec spalania, rejestrowany przez fotokomórkę. Mając czas zapłonu i czas zakończenia palenia, mamy czas spalania, co pozwala obliczyć średnią ogólną prędkość spalania, a z tego możemy obliczyć prędkość palenia erozyjnego

$$r_e = r - r_p \qquad (1.27)$$

Wyniki pomiarów sumarycznej szybkości spalania tabletek przy różnych temperaturach gazu podano w tabl. 1.4. Z tablicy widzi-

Tablica 1.3

Zestawienie paliw i ich parametrów poddawanych badaniu spalania erozyjnego

Paliwo	Składniki	Utleniacz		Lepiszcze [% wag.]	ρ [g/cm³]	Produkty spalania			Szybkość dźwięku [m/sek]
		%	średnie wymiary cząstek [μ]			t [°C]	średni c. cz.	współcz. wydatku [10^{-4} sek/m]	
A	NH_4ClO_4 + poliester	65	24÷30	35	1,62	1690	21	8,6	930
B	NH_4ClO_4 + polisiarczek + żywica epoksydowa	65	24÷30	35	1,63	1750	22	8,5	940
C	NH_4ClO_4 + polisiarczek + żywica epoksydowa	75	24÷30	25	1,70	2550	25	7,5	1020
D	NH_4ClO_4 + $KClO_4$ (3 : 1) + polisiarczek + żywica epoksydowa	70	24÷30 $KClO_4$—20	30	1,74	2220	26	8,2	940

Tablica 1.4

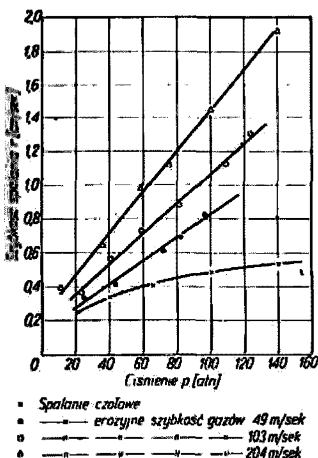
Wyniki pomiarów całkowitej szybkości spalania przy badaniach spalania erozyjnego

Paliwo	Warunki w silniku		Całk. szybkość spalania [cm/sek]		Szybkość czołowa palenia r_p [cm/sek]
	szybkość gazu [m/sek]	ciśnienie [atn]	Podstawowy ładunek z A T_f = 1690°K	Podstawowy ładunek z C T_f = 2550°K	
A	50	20	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,26
	50	100	0,75 ± 0,05	0,72 ± 0,01	0,47
	100	20	0,38 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,26
	100	100	1,03 ± 0,06	1,02 ± 0,04	0,47
B	500	100	0,90 ± 0,04	0,95 ± 0,01	0,85
	100	100	1,20 ± 0,02	1,19 ± 0,03	0,85
	225	20	0,60 ± 0,02	0,63 ± 0,02	0,51

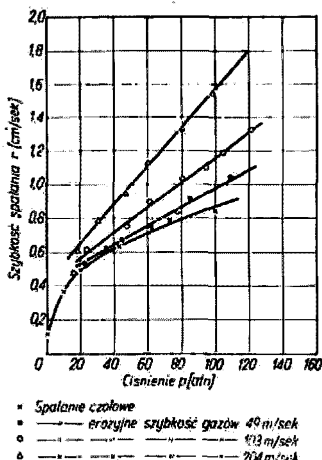
my, że w takim urządzeniu można zmieniać temperaturę gazów w strumieniu od 1690°K do 2550°K nie zmieniając paliwa badanego. Przytoczone wyniki wskazują, że największy wpływ na szybkość spalania ma zmiana ciśnienia, mniejszy szybkość wypływu gazów i najmniejszy temperatura opływających gazów. Wpływ temperatury jest tak mały, że przy różnicy 860° różnica w szybkości spalania mieści się najprawdopodobniej w granicach błędu pomiaru. Świadczy o tym fakt, że na 7 spalań w dwóch wypadkach stwierdzono mniejszą szybkość spalania przy wyższej temperaturze.

Czas spalania badanej próbki można również oznaczać za pomocą indykatora ciśnienia. W miejscu przyklejenia badanej tabletki paliwa do ścianek cylindra znajduje się otwór prowadzący do czujnika ciśnienia. W chwili zakończenia spalania otwór otwiera się i impuls ciśnienia przekazywany jest na czujnik, który zarejestruje czas zakończenia spalania. Dla zbadania erozyjności długich ładunków przeprowadzono badania z paskami paliwa przyklejanymi do rury, podobnie jak tabletki. Szybkość spalania badano w dwóch punktach: na początku i na końcu taśmy. Po wyliczeniu okazało się, że na długości ok. 7 cm na początku szybkość erozyjnego spalania r_e była o 20—30% większa niż na końcu. Wyniki przeprowadzonych badań pokazano na wykresach (rys. 1.9 i 1.10).

Z wykresów widzimy, że przy niskich ciśnieniach paliwo C słabo ulega erozji. Jest rzeczą ciekawą, że dla różnych paliw wielkość całkowitej prędkości spalania pod dużym ciśnieniem jest tego samego rzędu, chociaż ich ciepło spalania i szybkość czołowego spalania są bardzo różne.



Rys. 1.9. Erozyjne spalanie paliwa A



Rys. 1.10. Erozyjne spalanie paliwa C

Stąd wniosek, że dla paliw z większą szybkością spalania bez erozji r_0 wielkość r_e jest mniejsza. Jak wskazują wykresy, dla tych tak różnych paliw istnieje jakaś jedna graniczna szybkość jednakowo zależna od szybkości strumienia gazów.

W celu zbadania erozyjnego spalania przy szybkościach gazów równych szybkości dźwięku zastosowano wkładki z paliwa do przekrojów krytycznych dysz. Stałość przekroju dyszy regulowana była obudową metaliczną dyszy. Szybkość spalania erozyjnego w tych warunkach była tego samego rzędu co przy próbkach płaskich. W tym wypadku warunki strugi opływających gazów znacznie się jednak różniły od poprzednich, a temperatura gazów była znacznie niższa na skutek rozprężania. Tutaj potwierdził się wniosek słabego wpływu temperatury na szybkość erozyjnego

spalania i przypuszcza się, że istnieje pewna granica szybkości gazów, powyżej której szybkość erozyjnego spalania nie wzrasta wraz ze wzrostem szybkości przepływu.

Erozyjność często jest również wyznaczana przez przerwanie palenia ładunku po określonym czasie. Zwykle do takiego doświadczenia bierze się dość długi ładunek, umieszcza się go w komorze podobnej do zwykłego silnika rakietowego, lecz z urządzeniem pozwalającym w dowolnej chwili otworzyć komorę i wyrzucić ładunek. Wygaszony ładunek ma na całej długości różną grubość spalonej warstwy — w przedniej części minimalną, w tylnej maksymalną. Komora taka ma ponadto czujniki do pomiaru ciśnienia. Szybkość gazów dla każdego punktu na całej długości oblicza się teoretycznie. W ten sposób można uzyskać wszystkie dane do obliczenia szybkości erozyjnego spalania w zależności od szybkości przepływu gazów i od ciśnienia w komorze spalania. Wadą tej metody jest niemożność zmiany temperatury strugi bez zmiany badanego ładunku. Dlatego też, jeżeli chcemy w tej metodzie uwzględnić czynnik temperaturowy, to możemy najwyżej badać spalanie ładunków termostatowanych uprzednio w różnych temperaturach. Jednak nie może to być traktowane jednoznacznie ze zmianą temperatury strugi gazów, ponieważ w tym wypadku zmienia się wprawdzie temperatura strugi kosztem ciepła oddanego do paliwa, aby go doprowadzić do temperatury normalnej, ale jednocześnie zmienia się przewodnictwo cieplne paliwa, temperatura gazów powstających w badanej części, przewodnictwo warstwy laminarnej itp.

1.5.2. Matematyczne ujęcie spalania erozyjnego

W pracach eksperymentalnych często używany jest następujący wzór na szybkość spalania z erozją

$$r = a\,p^n + C\,v\,a\,p^n \tag{1.28}$$

gdzie: v — szybkość przepływających gazów,
C — stała wyznaczona na podstawie analiz wyników wielu eksperymentów przerywanego spalania.

Równanie to jest jednak niedokładne i wymaga bardzo wielu eksperymentalnych danych z przerywanego spalania. Istnieje wiele odmian wzoru tej postaci.

Np. C. Huggett [19] podaje

$$r = r_n\,(1 + K\,\varrho_g v) \tag{1.29}$$

gdzie: ϱ_g — gęstość przepływających gazów,
K — stała charakterystyczna dla danego paliwa.

W innych pracach [13] [20] podaje się

$$\frac{r}{r_p} = 1 + K_a \frac{V}{a_f} \tag{1.30}$$

gdzie: a_f — szybkość dźwięku w produktach spalania w temp. płomienia T_f,
K_a — stała charakterystyczna dla danego paliwa

albo

$$\frac{r}{r_p} = 1 + K_m \frac{m}{m^*} \tag{1.31}$$

gdzie: m — szybkość masowa g/cm²·sek,
m^* — krytyczna szybkość masowa przy M = 1 (M — liczba Macha).

Żadne jednak z tych równań nie dawało zadowalających wyników przy porównywaniu z danymi eksperymentalnymi.

Wyprowadzenie wzoru przydatnego opiera się na przyjęciu a priori ogólnego równania:

$$r = r_p + r_e \tag{1.32}$$

gdzie: r — sumaryczna szybkość spalania,
r_p — szybkość spalania bez erozji (zależna tylko od ciśnienia p),
r_e — erozyjna szybkość spalania.

Do wyprowadzenia wzoru szczegółowego przyjmuje się następujący schemat:

Struga centralna gazów spalinowych jest otoczona tzw. strefą pierwotnego spalania, nazywana też strefą zgazowania (grubość strefy kilka setnych milimetra), a ta z kolei jest otoczona strefą paliwa. Od paliwa do strugi gazów przez strefę pierwotnego spalania ciągle dyfunduje zgazowywane paliwo. Gazy te wchodzą do strugi pod kątem prostym do kierunku poruszania strugi i z szybkością masową równą iloczynowi szybkości spalania i gęstości paliwa. Wpływ szybkości strugi na szybkość spalania polega na ułatwieniu wymiany ciepła od płomienia do powierzchni paliwa oraz na wpływie samego tarcia w sensie mechanicznym. Ponieważ i tarcie, i przewodnictwo ciepła zależą od tych samych parametrów przepływających gazów, więc dla uproszczenia rozpatruje się tutaj tylko przewodnictwo cieplne. Przewodnictwo to jak i tarcie między strugą i powierzchnią są zmniejszane dyfundowaniem gazów od powierzchni paliwa. Dyfundujące gazy jak gdyby smarują zmniejszając tarcie strugi gazów o ścianki

paliwa. Zależność współczynnika przewodnictwa cieplnego z dyfuzją h od przewodnictwa bez dyfuzji h_0 wyraża się wzorem

$$h = h_0 \, e^{-\beta Q/G} \tag{1.33}$$

gdzie: β — bezwymiarowa eksperymentalna stała,
Q — masowa szybkość gazu dyfundującego,
G — masowa szybkość produktów spalania.

Erozyjna szybkość spalania jest proporcjonalna do współczynnika przewodnictwa cieplnego. Wobec tego podstawiając (1.33) do (1.32) w postaci rozwiniętej otrzymamy

$$r = ap^n + Kh_0 \, e^{-\beta Q/G} \tag{1.34}$$

gdzie K — współczynnik proporcjonalności.

Współczynnik przewodnictwa cieplnego bez dyfuzji (przy przepływie strugi nad płaszczyzną stacjonarną) oblicza się ze wzoru empirycznego

$$h_0 = 0{,}0288 \, Gc_p \, \mathrm{Re}^{-02} \, \mathrm{Pr}^{-0{,}667} \tag{1.35}$$

gdzie: c_p — ciepło właściwe produktów spalania pod stałym ciśnieniem,
Re — liczba Reynoldsa liczona od początku strugi*,
Pr — liczba Prandtla**.

Po podstawieniu (1.35) do (1.34) otrzymamy

$$r = ap^n + K \cdot 0{,}0288 \, Gc_p \mathrm{Re}^{-0{,}2} \cdot \mathrm{Pr}^{0{,}667} e^{-\beta Q/G} \tag{1.36}$$

Po podstawieniu wyrażenia na liczbę Reynoldsa $\mathrm{Re} = \frac{GL}{\mu g}$ i przez oznaczenie wykładnika potęgi $\beta Q/G$ przez z otrzymamy

$$r = ap^n + (0{,}0288 \, c_p \mu^{2{,}0} \cdot \mathrm{Pr}^{0{,}667}) \, K \frac{G^{0{,}8}}{L^{0{,}2} e^{z}} \tag{1.37}$$

gdzie L — długość mierzona od przedniej części ziarna.

Produkty spalania wielu paliw stałych mają zbliżone lepkości, liczbę Prandtla i ciepła właściwe. W związku z tym wyrażenie w nawiasach razem z K oznaczamy jednym symbolem

$$a = (0{,}0288 \, c_p \mu^{0{,}2} \cdot \mathrm{Pr}^{0{,}667}) \, K \tag{1.38}$$

---

* $\mathrm{Re} = \frac{DU\varrho}{\mu} = \frac{DU\gamma}{\mu g} = \frac{DG}{\mu g} = \frac{DU}{\lambda}$

gdzie: D — średnica strugi, U — prędkość liniowa, ϱ — gęstość, μ — lepkość dynamiczna, γ — ciężar właściwy, λ — lepkość kinematyczna.

** $\mathrm{Pr} = \frac{c \mu g}{\lambda}$ gdzie: c — ciepło właściwe, λ — przewodność właściwa ciepła.

W wyniku tego równanie (1.37) ma postać

$$r = ap^n + a\frac{G^{0,8}}{L^{0,2}e^z} \tag{1.39}$$

Wskutek smarującego działania dyfundujących gazów przy dużej szybkości spalania z jest duże (w związku z dużą wartością Q), a więc erozyjne spalanie dla szybko palnych paliw jest nieznaczne, co zgadza się z danymi eksperymentalnymi.

Stałe α i β (w wyrażeniu na z) wylicza się metodą prób i porównań z danymi eksperymentalnymi, badanymi przez pomiar szybkości produktów spalania w przekroju krytycznym dyszy. Sposób ten jest jednak bardzo pracochłonny i ze względu na dużo zmiennych obliczenia można przeprowadzać tylko na maszynach matematycznych.

Można również współczynnik α obliczyć na drodze teoretycznej wychodząc z bilansu cieplnego ciepła przechodzącego od płomienia do paliwa. Zakładając, że podczas podgrzewania w paliwie stałym nie zachodzą żadne reakcje egzo- i endotermiczne, bilans cieplny przedstawia się następująco:

$$h(T_f - T_s) = r_e \varrho_c [c_{ps}(T_s - T_1)] \tag{1.40}$$

gdzie: T_f — temperatura płomienia,
T_s — temperatura powierzchni palącego się paliwa,
ϱ_c — gęstość paliwa,
c_{ps} — ciepło właściwe paliwa stałego,
T_1 — początkowa temperatura paliwa.

Wyrażenie w nawiasach kwadratowych przedstawia ilość ciepła pochłoniętego przez paliwo bez zjawiska erozji.

Z ostatniego równania otrzymujemy

$$r_e = \frac{h(T_F - T_s)}{\varrho_c c_{ps}(T_s - T_1)} = \frac{h}{\varrho_c c_{ps}} \frac{(T_F - T_s)}{(T_s - T_1)} \tag{1.41}$$

Przyjmując, że we wzorze (1.34) $r_e = Kh$, zatem

$$K = \frac{r_e}{h} = \frac{1}{\varrho_c c_{ps}} \frac{(T_F - T_s)}{(T_s - T_1)} \tag{1.42}$$

Podstawiając wartości K do wzoru (1.38) otrzymamy

$$a = \frac{0{,}0288 c_p \mu^{0,2} \Pr^{-0,667}}{\varrho_c c_{ps}} \frac{(T_F - T_s)}{(T_s - T_1)} \tag{1.43}$$

T_s wyznaczamy przy spalaniu bez erozji, stosując równanie

$$r = ap^n$$

gdzie zależność a — od temperatury wyraża się równaniem

$$a = \frac{b}{T_s - T_1}$$

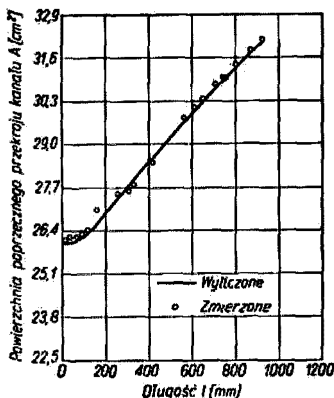
Aby wyeliminować niewiadomą b, wyznacza się a dla dwóch temperatur, np. $+70°C$ i $-40°C$. Wówczas

$$\frac{a_{+70}}{a_{-40}} = \frac{(T_s - T_{-40})}{(T_s - T_{+70})}$$

gdzie niewiadomą jest tylko T_s.

W ten sposób główna niewiadoma K przy wzorze (1.34) zostaje wyrażona odpowiednim zestawem temperatur. Inne występujące we wzorze na a wartości są znane, gdy znany jest skład gazów spalinowych. (Skład gazów spalinowych można obliczyć teoretycznie sposobem podanym w rozdz. 1.4.1.).

W ten sposób obliczane wartości a są bliskie wartościom obliczanym metodą prób. Np. gdy obliczone metodą ostatnią $a = 2{,}25 \cdot 10^{-4}$, to obliczone metodą prób $a = 2{,}12 \cdot 10^{-4}$. Gdy porównamy wnioski z wyżej przytoczonej metody eksperymentalnej z danymi wynikającymi z teoretycznie wprowadzonej zależności, stwierdzimy, że wpływ szybkości strugi na szybkość spalania w obu wypadkach jest w przybliżeniu zgodny. Natomiast stwierdza się bardzo różny wpływ temperatury. Gdy we wnioskach metody eksperymentalnej stwierdzimy znikomy wpływ temperatury na szybkość spalania, to z wyprowadzonego wzoru wynika dość znaczny wpływ temperatury na szybkość erozyjnego spalania.



Rys. 1.11 Wynik przerywanego spalania. Powierzchnia poprzecznego przekroju kanału zależna od długości ładunku

Na podstawie wzoru (1.39) obliczono erozję na całej długości 100 cm ładunku oraz

zmierzono erozję na wygaszonym tymże ładunku [17]. Na rys. 1.11 przedstawiono zmianę powierzchni poprzecznego przekroju kanału na długości całego (915 mm) ziarna, oznaczoną metodą obliczeniową i zmierzoną po wygaszeniu ziarna. Początkowa powierzchnia poprzecznego przekroju kanału 13,6 cm² przy powierzchni krytycznego przekroju dyszy 13,9 cm²; czas spalania 0,45 sek, średnica ładunku 127,5 mm; szybkość spalania na początku ładunku 1,44 cm/sek.

1.6. Spalanie rezonansowe

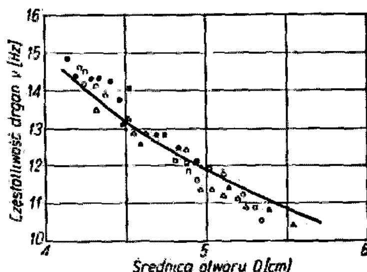
Podczas spalania stałych paliw rakietowych zdarza się, że w pewnych warunkach zachodzi nieprzewidziany skok ciśnienia w komorze spalania. Jest to zjawisko nieprzewidziane o tyle, że zachodzi ono w warunkach spalania zapewniających w komorze ciśnienie równowagi, przy którym inny ładunek tego samego paliwa może spalić się dobrze. To zjawisko nazywane jest spalaniem rezonansowym i jest rezultatem nienormalnego zwiększenia szybkości spalania paliwa. Zjawisko spalania rezonansowego najczęściej zachodzi w przypadku ładunków rurowych. Powstające podczas spalania rezonansowego szczyty ciśnienia mogą doprowadzić do popękania ziarna prochowego, co w konsekwencji prowadzi do rozerwania silnika.

Na powierzchni ładunku (zwłaszcza wewnątrz kanału), który palił się w warunkach spalania rezonansowego, po wygaśnięciu stwierdzono w pracach doświadczalnych charakterystyczne fale (na przemian chropowata i gładka powierzchnia) przypominające fale stojące. Nasunęło się więc przypuszczenie, że niestabilne palenie powodowane jest jakimś efektem rezonansowym. Stąd powstała nazwa zjawiska i ukształtował się kierunek badań nad tym zjawiskiem, dążący do wykrycia wszystkich możliwych drgań zachodzących w slupie sprężonych w komorze gazów.

Liczne badania nad przyczynami zjawiska rezonansu doprowadziły [22, 23] do stwierdzenia, że spalanie rezonansowe powodowane jest powstawaniem drgań (wahań) ciśnienia o dużej częstotliwości. Drgania te, trudne do uchwycenia na zwykłych czujnikach stosowanych do pomiaru przebiegu ciśnienia w komorze spalania, powodują wzrost szybkości spalania do 150% przy ciśnieniach ponad 120 atn [23]. Wskutek tego w komorze spalania zostaje zachwiane ciśnienie równowagi, co już zarejestruje każdy czujnik.

Smith R. P. i Sprenger D. F. [22] zastosowali w swych doświadczeniach przyrząd zdolny zmierzyć wahania ciśnienia w ko-

morze o częstotliwości do 25 000 herców. Na podstawie badań doszli oni do wniosku, że zakłócenia w ciśnieniu równowagi powodowane są zawsze drganiami o wysokiej częstotliwości i wysokiej amplitudzie. Badania te obejmowały całą serię prób spalania ładunków rurowych inhibitowanych na zewnątrz i na powierzchniach czołowych, tak że spalanie zachodziło tylko na powierzchni wewnętrznej. Długość ładunku wynosiła 50 cm, średnica zewnętrzna ok. 6 cm, a wewnętrzna (początkowa) 4 cm. Podczas spalania takiego ładunku jego wewnętrzna średnica wzrastała. Mierząc drgania w słupie gazów stwierdzono, że wraz ze wzrostem kanału wewnętrznego ładunku częstotliwość drgań zmniejsza się (rys. 1.12).



Rys. 1.12. Zależność częstotliwości drgań od średnicy otworu przy niestabilnym spalaniu. Punkty eksperymentalnie oznaczone przez różnych autorów [13]; linia ciągła — dane teoretyczne obliczone z równania

$$\nu_{10} = \alpha_{10}\left(\frac{a}{D}\right)$$

Jednocześnie dla tego samego rodzaju rur, jakie tworzył kolejno spalający się ładunek, zrobiono obliczenia częstotliwości drgań własnych gazu wypełniającego te rury. Zmiana częstotliwości drgań ze zmianą średnicy otworu pokrywała się z obliczanymi teoretycznie częstotliwościami drgań własnych dla gazów w przestrzeni cylindrycznej. Podobne rodzaje drgań występują w rurze organowej. Są to fale podłużne, które mogą być charakteru tangensoidalnego, promieniowego i poosiowego. Drgania własne w rurze są kombinacjami tych wszystkich rodzajów drgań, ale stwierdzono, że dominują drgania tangensoidalne (styczne).

Częstotliwość drgań każdego rodzaju można określić [22] z wzoru

$$\nu_{mnq} = \frac{a}{2}\sqrt{\left(\frac{\alpha_{mn}}{R}\right)^2 + \left(\frac{q}{L}\right)^2} \qquad (1.44)$$

gdzie: m, n, q — liczby falowe (całkowite dodatnie i zero) odpowiednio dla fal stycznych, promieniowych i poosiowych,
a — szybkość dźwięku w rozpatrywanym środowisku,
$a_{m,n}$ — stała zależna od wielkości m i n,
R i L — odpowiednio promień i długość rozpatrywanej przestrzeni drgającej.

W niektórych przypadkach stwierdzono, że występowało tylko jedno drganie odpowiadające $m = 1$ i $n = 0$; $q = 0$. W innym wypadku wykryto drgania odpowiadające pierwszym pięciu wartościom m. Z tego wynika, że w badaniach nad powstawaniem

Tablica 1.5

Wartości stałej a_{mn} w zależności od liczb falowych m, n

	Wartości a_{mn}			
$m \backslash n$	0	1	2	3
0	0,000	1,220	2,233	3.238
1	0,586	1,697	2.714	3.726
2	0,972	2,135	3,173	4.192
3	1,337	2,551	3,611	4,643

obok spalającego się ładunku fal rezonansowych należy szczególną uwagę zwrócić na fale typu tangensoidalnego. Częstotliwość tego rodzaju drgań nie zależy od długości, lecz tylko od liczby falowej m, promienia rury i od szybkości dźwięku w środowisku, co można wyrazić wzorem

$$\nu_m = \frac{a a_m}{2R}$$

Ci sami autorzy badali drgania w przestrzeni o przekroju pierścieniowym. Dla tej przestrzeni częstotliwość drgań tangensoidalnych (stycznych) określa się ze wzoru

$$\nu_{m,o,o} = \frac{a_{m}a}{(R_i + R_o)}$$

gdzie R_i i R_o — wewnętrzna i zewnętrzna średnica pierścienia.

Ostatnie równanie jest słuszne przy $R_o/R_i > 4$, co potwierdzają również eksperymenty. Ponieważ suma $R_o + R_i$ podczas spa-

lania w przestrzeni o przekroju pierścieniowym nie zmienia się, wobec tego i częstotliwość drgań tangensoidalnych jest stała.

Potwierdzenia niektórych wniosków Smitha i Sprengera można spotkać i w późniejszych publikacjach [23], gdzie ponadto konstatuje się, że nie stwierdzono w silniku żadnych fal poprzecznych, lecz tylko podłużne. Stwierdzono tam również, że drgania dźwiękowe w jakiś decydujący sposób nie wpływają na stabilność spalania. W ten sposób Smith i Sprenger [22] dość obszernie zbadali i ujęli matematycznie istniejące podczas spalania drgania wielkiej częstotliwości jako przyczynę tzw. spalania rezonansowego. Mimo to nadal są nie wyjaśnione dwa główne problemy tego zjawiska [29]: 1) nie wyjaśniono całkowicie i z całą pewnością przyczyn wywołujących drgania wielkiej częstotliwości; 2) niedostatecznie jest wyjaśniony mechanizm tak znacznego wzrostu szybkości spalania, która w wypadku drgań rezonansowych jest znacznie wyższa od obliczonej z prawa palenia na średnie ciśnienie.

Na temat metod badań prowadzących do wykrycia przyczyn spalania rezonansowego istnieje obecnie wiele publikacji. Jednak dotychczas nie ma jakiegoś uogólnionego poglądu, a tym bardziej ścisłego ilościowego ujęcia tego zagadnienia. Przyczyną tego jest istnienie bardzo wielu parametrów, od których mogą zależeć drgania wysokiej częstotliwości powodujące rezonansowe spalanie, np. skład paliwa, jego struktura (koloidalna i złożona), geometria ładunku i komory, ciśnienie spalania, szybkość spalania, kaloryczność paliwa itp. Ogólnie stwierdzono, że paliwa o wysokim wskaźniku energetycznym, jak balistyty, paliwa z NH_4ClO_4 itp. są bardziej podatne na niestabilne spalanie niż paliwa o mniejszym zasobie energii. Jednak, jak wykazały doświadczenia, ten tylko wskaźnik jest niewystarczający.

Niektórzy autorzy uważają, że skłonność paliwa do nierównomiernego palenia zwiększa się ze zwiększeniem szybkości spalania. Okazało się jednak, że i szybkość spalania nie może być jednoznacznym wskaźnikiem zdolności paliwa do spalania rezonansowego, np. szybkopalne paliwa na bazie $KClO_4$ są mniej podatne na niestabilne spalanie niż wolnopalne na bazie NH_4ClO_4. Oprócz tego szybkość spalania zwiększa się wraz ze wzrostem wskaźników energetycznych, dlatego niekiedy trudno ustalić, co jest przyczyną nierównomierności palenia: wskaźniki energetyczne czy szybkość palenia.

Jeżeli chodzi o paliwa złożone, to niestabilne spalanie może zależeć od rozdrobnienia i struktury kryształów utleniacza. Jednak wraz ze zmianą rozdrobnienia substancji utleniającej zmienia

się szybkość spalania. Dlatego i w tym wypadku trudno ustalić, czy o skłonności paliwa do rezonansowego spalania decyduje bezpośrednio rozdrobnienie, czy szybkość spalania.

W jednym z licznych badań starano się ustalić, czy i jak wpływa na powstanie spalania rezonansowego koncentracja i wielkość kryształów utleniacza w paliwach typu złożonego [23]. Poddawano próbom paliwo, którego substancją utleniającą były kryształy NH_4ClO_4. W pierwszej serii prób postawiono zadanie zbadania wpływu procentowej zawartości utleniacza na niestabilność spalania. Rozdrobnienia nadchloranu były zbliżone w granicach technologicznych możliwości. Badano 4 paliwa (tabl. 1.6).

Tablica 1.6

Własności paliw badanych na spalanie rezonansowe

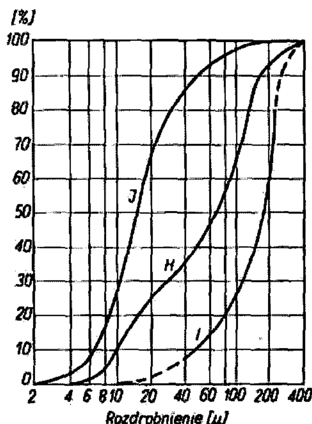
	Paliwo			
	A	B	C	D
Ogólna ilość utleniacza, %	70	75	80	85
Gęstość, g/cm³	1,605	1,647	1,704	1,760
Średni c. cz. produktów spalania	21,9	23,6	25.5	27,2
Ciepło wybuchu, cal/g	698	864	1010	1050
Impuls właściwy, kG · sek/kg	211	226	239	251

Rozdrobnienie zawierało się w granicach od kilku do 300 mikronów. Najdrobniejsze kryształy miało paliwo A, a największe paliwo D. Dzięki różnicom w rozdrobnieniu szybkość spalania wszystkich paliw była w przybliżeniu jednakowa. Próby spalania wykazały, że paliwo A nie wykazuje własności nierównomiernego palenia, natomiast paliwa z większymi wskaźnikami energetycznymi (B i C) wykazują nierównomierne palenie pod koniec spalania. W paliwach B i C na krzywej ciśnienia i czasu otrzymano wtórne skoki ciśnienia, które w odróżnieniu od skoków pierwotnych (skok zapłonu) są powodowane, jak wnioskują autorzy, nierównomiernością wymieszania masy podczas produkowania paliwa.

Możliwość takiej nierównomierności jest mniejsza w paliwie o największej zawartości NH_4ClO_4, ponieważ tutaj w całej masie ilość utleniacza jes maksymalna. Tym, między innymi, autorzy tłumaczą najbardziej równomierne spalanie paliwa D, mimo że jest ono paliwem najbardziej energetycznym. Drugim czynnikiem wpływającym na równomierność spalania mogła być mniejsza szybkość spalania paliwa D w porównaniu z paliwem C.

Wobec tego szybkość wyzwalania energii w paliwie D była stosunkowo mała. Ten ostatni czynnik (szybkość wyzwalania energii) autorzy przyjmują za najważniejszy, bo zawiera on w sobie i energetyczność, i szybkość spalania paliwa, i skład.

Druga seria prób obejmowała badania paliw o jednakowej energetyczności (wszystkie po 76% NH_4ClO_4), lecz o wyraźnie różnym rozdrobnieniu (rys. 1.13). Próby tej serii wykazały, że paliwo o największym rozdrobnieniu (*J*) wykazywało największą szybkość spalania i największą skłonność do nierównomiernego palenia. Paliwo *H* spalało się znacznie równomierniej. Przy spalaniu paliwa z największymi kryształkami (*I*) zauważono, że przy niektórych ładunkach występowało zbyt wysokie ciśnienie w początkowym okresie spalania, co tłumaczy się niejednorodnością paliwa, które trudne jest do osiągnięcia właśnie przy dużych kryształach. Wobec tego wniosek wyciągnięty z pierwszej serii prób wydaje się potwierdzony w drugiej serii, gdzie paliwo *J* ma największą szybkość wydzielania energii i dlatego jest podatne na niestabilne spalanie; a więc wpływ kaloryczności, szybkości spalania i struktutry paliwa na niestabilne spalanie może zastąpić jednym wskaźnikiem: wpływem szybkości wyzwalanej energii. Dlatego też wydaje się pożyteczne, aby przy podawaniu właściwości i parametrów danego paliwa podać szybkość wydzielania się energii (w kcal) z jednostki powierzchni w jednostce czasu. Jednostka ta mogłaby być brana pod uwagę jako pewien wskaźnik zdolności paliwa do spalania rezonansowego. Oczywiście jednostka taka powinna się odnosić do ciśnienia i innych warunków odpowiadających stabilnemu spalaniu.



Rys. 1.13. Rozdrobnienie substancji utleniającej paliw badanych na spalanie rezonansowe

Na niestabilność spalania wpływa również, jak już wspomniano, geometria ładunku i komory spalania. Stwierdza się [19], że zjawisko rezonansowego spalania ma miejsce najczęściej, choć

nie wyłącznie, w ładunkach o kształcie rurowym. Rezonansowe spalanie zależy m. in. od miejsca położenia punktu krytycznego, w którym szybkość gazów jest równa zeru. Tłumaczy się to tym, że gdy jakieś zakłócenia w ciśnieniu powstaną w jakimkolwiek punkcie, gdzie prędkość gazów jest duża, wtedy następuje wyniesienie drgań poza ładunek jeszcze przed powstaniem dużych amplitud. W punkcie o zerowej prędkości i w pobliżu niego czas do powstania takich amplitud będzie dostatecznie duży. Punkt krytyczny zawsze powstaje przy ziarnach rurowych. Część gazów powstających na powierzchni palnej zdąża w kierunku dyszy przestrzenią między ściankami komory i ściankami zewnętrznymi ładunku, a druga część wychodzi środkowym kanałem ładunku. W miejscu, gdzie te dwa strumienie gazów biorą początek, znajduje się punkt o zerowej prędkości. Ten punkt krytyczny w zależności od wymiarów ładunku i komory może być położony wewnątrz otworu ładunku, na dnie komory (poza ładunkiem) lub w przestrzeni między ścianami komory i ładunku. Zależy to od stosunku powierzchni palnej do powierzchni poprzecznego przekroju kanału i przestrzeni między ścianami komory a ściankami zewnętrznymi ładunku.

Gdy zachowana jest nierówność

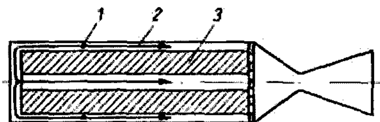
$$\frac{\pi D_l L}{\frac{\pi}{4}(D_k^2 - D_l^2)} > \frac{\pi d L}{\frac{\pi}{4} d^2}$$

gdzie: L — długość ładunku,

D_k, D_l — odpowiednio średnica komory i zewnętrzna średnica ładunku,

d — średnica wewnętrzna ładunku,

wówczas część gazów powstających na zewnętrznych ściankach ziarna musi przejść środkowym kanałem, aby zrealizować warunek wszędzie jednakowego stosunku powierzchni palnej do powierzchni przelotu. Dla takiego warunku punkt o zerowej prędkości gazów będzie znajdował się w przestrzeni między ściankami komory i ładunku (rys. 1.14).



Rys. 1.14. Zjawisko powstawania punktu o zerowej prędkości gazów:
1 — punkty o zerowej prędkości na obwodzie ładunku, 2 — strumienie gazów, 3 — ładunek

W drugim wypadku, gdy zachowana jest nierówność

$$\frac{\pi D_i L}{\frac{\pi}{4}(D_z^2 - D_i^2)} < \frac{\pi d L}{\frac{\pi}{4} d^2}$$

wówczas część gazów ze środkowego kanału będzie wychodziła przestrzenią między ścinakami komory i ładunku. W tym wypadku punkt o zerowej prędkości gazów leży wewnątrz ładunku. Jak wykazały doświadczenia, taki przypadek jest najbardziej niekorzystny. Niekiedy podaje się nawet [24], że to jest jedyny przypadek, w którym powstają drgania rezonansowe w ładunku rurowym. Gazy w punkcie krytycznym, znajdującym się w otworze ładunku, łatwo wpadają w drgania rezonansowe, które z kolei powodują szybsze spalanie, a przez to wzrost ciśnienia, które może doprowadzić do rozerwania silnika. Czasami drgania te powodują pokruszenie ziarna ładunku i przez to wybuch (przy niedostatecznej wytrzymałości mechanicznej ziarna). Punkty zerowej prędkości mogą spowodować również drgania rezonansowe i w pierwszym przypadku, ale doświadczenia wykazały [19], że wybuchy zdarzają się wtedy rzadziej.

Trzecią ewentualnością jest położenie punktu krytycznego na dnie komory spalania. Zachodzi to w przypadku, gdy

$$\frac{\pi D_i L}{\frac{\pi}{4}(D_z^2 - D_i^2)} = \frac{\pi d L}{\frac{\pi}{4} d^2}$$

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że można zapobiec rezonansowemu spalaniu przez wywiercenie w ziarnie promieniowych otworów, przez umieszczenie w kanale niepalnego pręta oraz przez wykorzystanie kanału o nieokrągłym, poprzecznym przekroju. Wszystkie te dane wykorzystywane są w technice rakietowej, jednak nie wyjaśniają one istotnej przyczyny powstawania drgań w ośrodku spalania. Wyjaśnią się wprawdzie [25] tworzenie silniejszych drgań z małych zakłóceń, ale skąd powstają te małe zakłócenia trudno wyjaśnić, prawdopodobnie dlatego, że przyczyny mogą być bardzo wielorakie. H. Grad wskazuje, że niewielki wzrost ciśnienia doprowadza do lokalnego wzrostu szybkości spalania, co z kolei zwiększa ciśnienie, które znowu powoduje wzrost szybkości spalania itd. W ten sposób, gdy tylko powstaną drgania ciśnienia, amplituda ich z czasem nieprzerwanie wzrasta. Drugą nie całkiem wyjaśnioną sprawą, o czym już wspomniano, jest wzrost szybkości spalania (nieproporcjonalny do ciśnienia) podczas spalania rezonansowego. Ogól-

nie można wyjaśnić to tym, że wraz z powstaniem drgań zwiększa się przewodnictwo cieplne od płomienia do paliwa, a więc szybkość spalania wzrasta nie tylko na skutek wzrostu średniego ciśnienia, ale i w wyniku podniesienia temperatury powierzchni ładunku.

1.7. Spalanie przerywane („kichanie")

W procesie spalania paliwa obserwuje się, że jeśli ciśnienie w silniku rakietowym spadnie niżej pewnej wartości krytycznej, wówczas natychmiast obniża się do ciśnienia atmosferycznego i spalanie ustaje. Po ułamku sekundy lub po kilku sekundach spalanie zaczyna się znowu i cały proces powtarza się. Zjawisko to przypomina kichanie i stąd pochodzi jego nazwa.

„Kichanie" występuje szczególnie wtedy, gdy przekrój krytyczny dyszy jest zbyt duży w stosunku do powierzchni spalanego ładunku, a konkretnie, gdy przekrój ten stwarza ciśnienie osiągające zaledwie wyżej wspomniane ciśnienie krytyczne. Wówczas nawet drobne zakłócenie powoduje raptowny spadek ciśnienia do atmosferycznego, do ładunku nie dopływa ciepło ze strefy palenia i ładunek gaśnie. Jednak temperatura zewnętrznych warstw będzie jeszcze przez jakiś czas dostatecznie wysoka. Oprócz tego zachodzące pewne reakcje egzotermiczne w strefie podpowierzchniowej oraz ciepło przekazane od ścianek silnika powodują ponowny zapłon paliwa. Spalanie nagrzanej warstwy paliwa zachodzi dość intensywnie, jednak, gdy tylko ta zewnętrzna warstwa wypali się, szybkość palenia maleje, ciśnienie w silniku spada i cykl się powtarza. Chociaż główna przyczyna tego zjawiska tkwi w spadku ciśnienia poniżej krytycznego, to jednak ponowny zapłon zależy od tego, czy przemiany zachodzące pod wpływem temperatury w strefie podpowierzchniowej są egzotermiczne. A więc całość zjawiska zależy również od składu chemicznego paliwa.

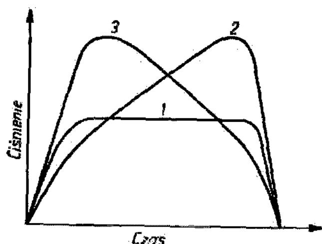
1.8. Geometria ładunku

Silniki rakietowe na paliwo stałe główne swoje charakterystyki, jak czas pracy, wielkość siły ciągu, ciśnienie w komorze spalania i inne, mają ustalone przez odpowiednie ukształtowanie samego ładunku. Wiadomo, że w silnikach na paliwo płynne wspomniane charakterystyki są dyktowane przez odpowiednie dodatkowe urządzenia mechaniczne regulujące podawanie paliwa do komory spalania. Brak tych dodatkowych urządzeń w silnikach na paliwo stałe jest jedną z ich zalet w porównaniu z silni-

kami na paliwo płynne. Jednak należy pamiętać, że samo zagadnienie ustalenia charakterystyk silnika pozostało, lecz zostało przeniesione z konstrukcji samego silnika na paliwo.

Już przy projektowaniu kształtu paliwa stałego zakłada się odpowiednie charakterystyki pracy silnika. Dlatego projektowanie ładunku prochowego przy silnikach na paliwo stałe jest zagadnieniem bardzo ważnym. Przy każdym projektowaniu kształtu ładunku zakłada się, że masa paliwa spełnia warunki określone w tzw. prawie palenia prochów. Prawo to mówi, że paliwo spala się na całej dostępnej powierzchni warstwami równoległymi do kształtu pierwotnego, tzn. na całej powierzchni szybkość spalania jest jednakowa. Spełnianie tego warunku należy osiągnąć w procesie technologicznym paliwa przez uzyskanie jego jednorodności i uniknięcie kawern powietrza. Sposoby technologiczne służące do tego celu podane są w dalszych rozdziałach.

Istniejące kształty ładunków można ogólnie podzielić pod względem zmiany powierzchni podczas spalania na trzy rodzaje: 1) spalanie z prawie stałą powierzchnią spalania, 2) spalanie ze zmniejszającą się powierzchnią spalania (degresywne), 3) spalanie ze zwiększeniem powierzchni spalania (progresywne).



Rys. 1.15. Zasadnicze rodzaje spalań:

1 — spalanie ze stałą powierzchnią spalania, 2 — spalanie progresywne, 3 — spalanie degresywne

Zmiana powierzchni spalania w czasie widoczna jest na wykresie przebiegu ciśnienia w czasie (rys. 1.15).

Wykres dla ładunku ze stałą powierzchnią spalania wskazuje, że ciśnienie prawie cały czas jest stałe. Jest to bardzo pożądane, ponieważ silnik działa pewnie tylko wtedy, gdy maksymalne ciśnienie jest niższe od maksymalnie dopuszczalnego, a minimalne wyższe od określonego minimalnie dopuszczalnego. Dlatego w praktyce ciągle dąży się do otrzymania stałej powierzchni spalania przez cały czas pracy silnika.

Odpowiednią wielkość powierzchni spalania i przebieg jej zmian w czasie można uzyskać przez: 1) dobór odpowiedniego kształtu geometrycznego ładunku paliwa i 2) pokrycie niektórych powierzchni ładunku specjalną, niepalną warstwą zapobiegającą

paleniu się ładunku na tych powierzchniach, czyli tzw. opancerzenie albo ekranowanie ładunku.

Niepalny materiał stosowany do ekranowania nazywa się inhibitorem. W tabl. 1.7 podano (12 przykładów) najbardziej typowe kształty ładunków i odpowiadające im przebiegi ciśnienia w czasie. Kombinacji kształtu geometrycznego może być bardzo dużo. Każdy kształt ładunku paliwa ma swoje zalety i wady, które są odpowiednio wykorzystywane w silnikach o różnym przeznaczeniu. Ładunek w postaci pełnego cylindra ze względu na wybitnie degresywne spalanie jest rzadko stosowany, i to tylko w połączeniu z ładunkiem wybitnie progresywnym (przykład 7). Ładunki palące się tylko na powierzchni czołowej (przykład 2) stosuje się w silnikach z małą siłą ciągu i długim czasem pracy. Silniki z takim ładunkiem stosowane są jako silniki marszowe przy rakietach dwustopniowych. W celu osiągnięcia większych ciągów silniki te mają dużą średnicę komory i dość znaczny ciężar pasywny (z powodu silnego nagrzewania ścianki komory są grube). Silnik ten ma ponadto tę wadę, że jego środek ciężkości w czasie pracy przesuwa się, co oczywiście odbije się na stabilności lotu. Ze względu jednak na gęstość ładowania* tego rodzaju ładunki są często stosowane, zwłaszcza w przypadku paliw szybko palnych, dających dość duży ciąg. Wszystkie silniki z ładunkiem spalającym się na bocznej powierzchni mają mniejszą gęstość ładowania i krótszy czas pracy, ale mogą dawać duże ciągi. Różne kombinacje ładunków palących się na bocznej powierzchni dają możliwość uzyskania najrozmaitszych charakterystyk przebiegu ciśnienia w czasie. Ładunki te mogą być dwóch rodzajów: 1) nie zabezpieczające ścianek komory przed nagrzaniem (przykłady: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9), 2) zabezpieczające ścianki komory przez bezpośrednim działaniem płomienia (przykłady: 5, 7, 10, 11, 12).

Fakt ten ma doniosłe znaczenie, gdyż wraz ze wzrostem temperatury ścianki jej wytrzymałość raptownie spada. Taka sytuacja powstaje w przypadku braku warstwy izolującej między powierzchnią palną a ścianką silnika. W takich silnikach ścianki komory muszą być odpowiednio pogrubione, aby miały dostateczną wytrzymałość w wysokiej temperaturze; powoduje to wzrost ciężaru pasywnego rakiety, co jest poważną wadą tego rodzaju ładunków. W przypadku ładunków 5, 7, 10, 11, 12 ścianki komory nie nagrzewają się, ponieważ płomień nie ma do nich dostępu aż do końca spalania. Warstwą izolującą ścianki komory

* Gęstość ładowania jest to stosunek masy ładunku do objętości komory silnika.

Tablica 1.7

Zestawienie kształtów geometrycznych ładunków stałych paliw rakietowych

Lp.	Opis ładunku lub nazwa kształtu	Przekrój poprzeczny	Przekrój podłużny	Wykres przebiegu ciśnienia w czasie	Uwagi
1	Ładunek w postaci pełnego cylindra				
2	Ładunek w postaci pełnego cylindra, ekranowany na powierzchni bocznej	1 2			1 – inhibitor 2 – paliwo
3	Ładunek rurowy ekranowany na powierzchniach bocznych				
4	Ładunek rurowy nieekranowany				

5	Ładunek rurowy ekranowany na powierzchniach zewnętrznych				
6	Ładunek o przekroju krzyża, ekranowany na występach				
7	Ładunek o przekroju pierścienia inhibitowany zewnątrz z cylindrem w środku				
8	Ładunek z kanałem cylindryczno-stożkowym				1 – ciąg od części cylindrycznej 2 – ciąg od części stożkowej

Lp.	Opis ładunku lub nazwa kształtu	Przekrój poprzeczny	Przekrój podłużny	Wykres przebiegu ciśnienia w czasie	Uwagi
9	Ładunek o kształcie wrzeciona z kanałem cylindrycznym, ekranowany zewnątrz				
10	Ładunek z kanałem gwiaździstym inhibitowany zewnątrz				
11	Ładunek wielokanałowy ekranowany na powierzchni zewnętrznej				
12	Ładunek o przekroju koła wagonowego				

od płomienia jest tutaj warstwa paliwa i warstwa inhibitora (czynnika ekranującego). Ścianki komory spalania mogą być cienkie, obliczone na wytrzymałość zimnego materiału. Dlatego, jeżeli przy projektowaniu kształtu geometrycznego ładunku mamy dodatkowe założenia co do ekranowania i zabezpieczenia ścianek komory przed nagrzaniem, wtedy ilość istniejących do wyboru form zmniejsza się.

Współczesne silniki rakietowe wykorzystują ładunki o kształtach zabezpieczających zarówno ścianki przed nagrzaniem, jak i stałość siły ciągu (przykłady 7, 10, 11, 12). Kształty o przekroju krzyża, wrzecionowaty i ładunek z kanałem cylindrycznostożkowym, mimo że mają warstwę ekranującą na bocznej powierzchni zewnętrznej, nie zabezpieczają ścianek komory przed nagrzaniem.

Przebieg zmian powierzchni spalania i ciągu w czasie często jest dość skomplikowany, np. dla kształtu wrzecionowatego czy z kanałem rurowostożkowym zależy od kąta pochylenia stożka, który dla różnych długości całego ładunku musi być różny, aby zachować stałość powierzchni spalania.

W przypadku kształtu o przekroju krzyża ekranowanego na występach spalanie jest progresywne; w przypadku nieekranowania spalanie jest wybitnie degresywne. W związku z tym częściowe inhibitowanie występów może regulować dowolnie przebieg spalania.

Ładunki palące się wewnątrz i nie mające występów na obwodzie kanału wewnętrznego zawsze mają progresywny charakter spalania, natomiast dla ładunku spalającego się tylko na zewnętrznej powierzchni bez występów spalanie ma charakter degresywny. Dlatego gdy postawiono zagadnienie izolacji ścianek komory od strefy palnej warstwą ładunku, okazało się konieczne projektowanie ładunku spalającego się wyłącznie od strony kanału wewnętrznego ze stałą powierzchnią spalania. Aby zachować stałość powierzchni spalania, zachodzi konieczność robienia w kanale wewnętrznych występów. Stąd powstały projekty ładunków z kanałem gwiaździstym, z kanałem w kształcie koła wagonowego (przykład 12) i wielokanałowych.

Matematyczne obliczenie formy i ilości występów w kanale ładunku gwiździstego jest zagadnieniem dość skomplikowanym przede wszystkim dlatego, że ilość kształtów przekroju poprzecznego kanału zapewniających stałość powierzchni spalania jest praktycznie nieskończona. Dlatego też zadanie to rozwiązuje się metodą prób i błędów zakładając z góry kilka parametrów. Opisanie matematyczne choćby tylko najbardziej rozpowszechnionych kształtów przekroju poprzecznego kanału przekraczałoby

ramy niniejszej pracy. Dane dla niektórych, typowych kształtów często podawane są w tabelach lub wykresach [7].

W wypadku kształtów, które nie zapewniają ochrony ścianek komory przed nagrzaniem, ustalenie wymiarów geometrycznych zapewniających stałą powierzchnię spalania jest zagadnieniem prostym.

Najczęściej stosowanym kształtem geometrycznym z tej grupy ładunków jest kształt rurowy. Powierzchnia takiego ładunku po zabezpieczeniu powierzchni czołowych równa się

$$S = \pi L (D_a + D_i)$$

gdzie: L — długość ładunku,
D_a — średnica zewnętrzna ładunku,
D_i — średnica wewnętrzna ładunku.

Drugim, równie często stosowanym kształtem geometrycznym z grupy ładunków zabezpieczających ścianki komory przed nagrzaniem jest kształt gwiaździsty. Dlatego najczęściej w rozważaniach nad technologią ładunków i nad procesem spalania mówi się o ładunkach rurowych lub o ładunkach z kanałem o przekroju poprzecznym w kształcie gwiazdy.

Dla obu tych przypadków stosunek długości do średnicy może być różny. Okazuje się jednak, że dla założonej długości istnieje pewna optymalna wartość średnicy, przy której energia zawarta w paliwie będzie maksymalnie wykorzystana. Podobnie dla założonej średnicy istnieje pewna optymalna długość. Przy długości większej od optymalnej procentowy udział ciężaru komory w stosunku do paliwa wzrasta i wtedy mówimy, że silnik ma duży ciężar pasywny. Gdy ładunek jest krótszy od optymalnego, wówczas zbyt duża średnica silnika w stosunku do ciężaru paliwa powoduje duży opór powietrza stawiany rakiecie w czasie lotu, przez co zapas paliwa nie jest maksymalnie wykorzystany do zwiększenia zasięgu rakiety. Ta długość optymalna może być obliczona tylko po uwzględnieniu oporów, które napotyka silnik w czasie lotu, wytrzymałości ścianek komory, ciężaru właściwego ścianek komory, ciśnienia panującego w komorze itp. Dlatego zagadnienie wyboru optymalnych wymiarów długości i średnicy rakiety są tematem balistyki wewnętrznej i zewnętrznej [7].

Wielkość średnicy zewnętrznej i wewnętrznej ładunku rurowego musi również być w odpowiednim stosunku do średnicy komory spalania, o czym będzie mowa w dalszych rozdziałach.

Dla ładunku z kanałem gwiaździstym jako warunek na wielkość kanału przyjmuje się, że grubość warstwy palnej e nie może być większa niż połowa promienia komory R_k. Tylko w wyjątkowych wypadkach $e = 0{,}7\ R_k$.

Niekiedy może być stosowany ładunek dający dwa rodzaje ciągów. Ładunek taki składa się z dwóch warstw różnych paliw. Najpierw spala się warstwa jednego paliwa, dająca pewien określony ciąg (np. ciąg startowy), a następnie druga warstwa, dająca zupełnie inny ciąg (marszowy). Taka kombinacja dwóch lub nawet wielu różnych paliw może być zastosowana teoretycznie do wszystkich przytoczonych wyżej kształtów geometrycznych.

2. PALIWO — SILNIK RAKIETOWY

Projektowanie kształtu geometrycznego ładunku paliwa wiąże się ściśle z projektowaniem całego silnika. Dlatego każdy pracujący nad zagadnieniami związanymi z paliwem musi być z tym projektowaniem obeznany przynajmniej jakościowo.

W niniejszym rozdziale rozpatruje się przede wszystkim parametry bezpośrednio związane z paliwem, a niezbędne wzory z balistyki wewnętrznej przytacza się bez wyprowadzenia, lecz tylko z pełnym opisem. Dokładne wiadomości z zakresu balistyki wewnętrznej silników rakietowych na paliwo stałe znajdzie czytelnik zarówno w licznych publikacjach zagranicznych, jak i krajowych [30]. Poniżej rozpatrywany jest ładunek rurowy palący się z zewnątrz i wewnątrz, jako przykład klasyczny i najczęściej stosowany przy badaniu nowych paliw.

W celu określenia warunków spalania stosuje się stałe K_t, K_n i J. Stałe te wyraża się następującymi wzorami:

$$K_t = \frac{A_{sp}}{A_p}; \quad K_n = \frac{A_{sp}}{A_{kr}}; \quad J = \frac{K_t}{K_n} = \frac{A_{kr}}{A_p}$$

gdzie: A_{sp} — powierzchnia spalania ładunku,

$A_p = A_0 - A_{pr}$ — powierzchnia przekroju poprzecznego przez kanał swobodnego przepływu, w którym:

- A_0 — powierzchnia przekroju poprzecznego komory,
- A_{pr} — powierzchnia przekroju poprzecznego ładunku prochowego,

A_{kr} — powierzchnia przekroju krytycznego dyszy,

K_t — stała zacisku wewnętrznego,

K_n — stała zacisku.

Wszystkie stosunki: K_t, K_n, K_t/K_n wyznacza się dla ciśnienia optymalnego w komorze spalania.

Ciśnieniem optymalnym nazywa się ciśnienie, przy którym spalanie jest stabilne i które zapewnia uzyskanie maksymalnego impulsu całkowitego przy minimalnym ciężarze silnika [7]. K_I przyjmuje się w zależności od rodzaju prochu, ciśnienia gazów w komorze spalania, konstrukcji ładunku i innych czynników. Im większe jest K_I, tym większa jest prędkość strumienia gazów wzdłuż ładunku i tym trudniej zapewnić regularne (stabilne) spalanie. Stałe K_I i K_n dla poszczególnych paliw ustala się doświadczalnie i są one funkcją liniową szybkości spalania r.

Szybkość spalania r wyznaczona jest w tzw. bombie Crawforda (rys. 2.1), w której pod stałym ciśnieniem spala się pręcik paliwa tylko na powierzchni czołowej (boczne powierzchnie są inhibitowane). W pręciku, w pewnej ściśle określonej odległości, rozmieszczone są dwa druciki tworzące dwa odpowiednie obwody w czasomierzu. Druciki są tak dobrane, że przepalają się przy spalaniu pręcika paliwa. Przy przepalaniu pierwszego drucika zostaje uruchomiony czasomierz, przy przepalaniu drugiego — czasomierz zatrzymuje się. Z odległości rozmieszczenia drucików i zarejestrowanego czasu spalania oblicza się szybkość spalania r.

Spalanie w bombie Crawforda przeprowadza się w atmosferze gazu obojętnego (azotu). Ciśnienie regulowane jest automatycznym reduktorem lub przez zastosowanie dużej komory redukcyjnej. Znając więc szybkość spalania danego paliwa możemy w przybliżeniu przewidzieć K_n (na podstawie porównań ze znanymi paliwami), lecz dokładne oznaczenie zwykle przeprowadza się przy spalaniu w komorze z dyszą. (Szybkość spalania zmierzona w bombie Crawforda *niekiedy różni się od szybkości* uzyskanej w komorze z dyszą.)

Powierzchnia palna ładunku obliczana jest z przyjętego kształtu geometrycznego. W silnikach rakietowych na stały materiał pędny stosowane są $K_n = 200 \div 2000$, w zależności od rodzaju paliwa, przy czym doświadczalnie stwierdzono, że

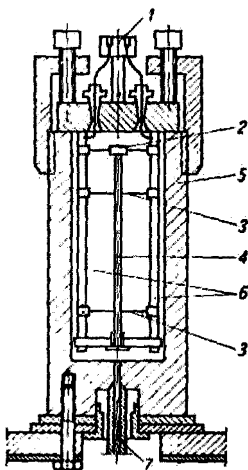
$$K_I \leqslant 0{,}5\, K_n \qquad \text{i} \qquad A_{kr} \leqslant 0{,}5\, A_p$$

Głównymi więc wskaźnikami dobrego doboru ładunku do komory jest jednak K_n i J. Od tych wielkości zależy w głównej mierze ciśnienie równowagi w komorze spalania. Dlatego też, jeżeli wielkości te nie są odpowiednio dobrane, to ciśnienie równowagi nie będzie stałe. W miarę zwiększania się A_p w stosunku do niezmiennego A_{kr}, czyli gdy J maleje, a w związku z tym erozja jest mniejsza, to spalanie jest wolniejsze i ciśnienie ma wartości niższe, niż to wynika z obliczeń z uwzględnieniem erozji. Przekrój kanału jest w czasie spalania zmienny, a to powoduje

zmienność prędkości przepływu spalin i spadku ciśnienia nie tylko średniego, ale i różnicy ciśnień wzdłuż osi silnika.

W końcowej fazie spalania $A_p = A_0$, stosunek J przyjmuje swą minimalną wartość, a różnica ciśnienia w przedniej części komory i przy dyszy jest najmniejsza.

W początkowej fazie spalania, gdy grubość spalonej warstwy równa się zero, tj. w momencie zapłonu, różnica ciśnień w przedniej i tylnej części komory jest maksymalna. Ta różnica ciśnień i siła tarcia gazów wylatujących wzdłuż powierzchni bocznych ładunku mogą powodować, w przypadku ładunku rurowego, przyciskanie tego ładunku do rusztu tylnego. Ponieważ różnica ciśnień jest maksymalna na początku spalania i ponieważ ciśnienie narasta dość gwałtownie, wobec tego w chwili zapłonu na ładunek działa siła dynamiczna w kierunku wzdłużnym. To „uderzenie" w przypadku kruchej masy może spowodować pęknięcie ładunku, zwłaszcza gdy przed zapłonem nie jest on dociśnięty do rusztu (ładunek uzyskuje wtedy przyspieszenie i uderza w ruszt), lub w przypadku masy elastycznej — spęcznienie ładunku. Pęknięcie ładunku prowadzi do raptownego wzrostu powierzchni spalania, a przez to i ciśnienia, co zwykle kończy się wyrwaniem bezpieczników (na stanowisku badawczym) lub rozerwaniem komory. Pęcznienie ładunku powoduje zmniejszenie A_p, co oznacza wzrost K_t i J. Dlatego przy określaniu stałych K_t, K_n i J należy uwzględniać ewentualne odkształcenia ładunku w czasie spalania.



Rys. 2.1. Bomba Crawforda:

1 — kontakt elektryczny, 2 — przewód zapalający, 3 — przewody pomiaru czasu, 4 — pręcik paliwa, 5 — komora, 6 — wsporniki utrzymujące pręt, 7 — doprowadzenie azotu albo reduktor

Niektórzy autorzy używają wielkości $1/J$ [7]. Wielkość ta musi być zawsze większa od jedności; najczęściej zawiera się w granicach $1{,}5 \div 2{,}5$. Dla silników o niskich parametrach pracy wielkość $1/J$ może osiągać 5, a nawet więcej. Dla zwiększenia gęstości ładowania stosunek ten powinien być możliwie mały, ale ze względu na stabilność spalania ta minimalna wartość musi być ustalona doświadczalnie. Mała wartość $1/J$ powoduje istnienie piku ciśnienia na początku spalania.

Należy stwierdzić, że przy pracy nad nowymi paliwami dla rakiet na paliwo stałe trzeba brać pod uwagę energetyczność paliwa, jego mechaniczną wytrzymałość, zależność szybkości spalania od ciśnienia (wykładnik n) i temperatury oraz takie czynniki, jak technologię i dostępność surowców.

Przy opracowywaniu nowych składów paliw zwykle zachowuje się następującą kolejność:

1. Przygotowanie odpowiedniej mieszaniny o danym składzie stechiometrycznym.
2. Określenie energetyczności danego składu (analitycznie lub eksperymentalnie).
3. Określenie szybkości spalania i wykładnika potęgowego w bombie Crawforda.
4. Orientacyjne określenie K_n na podstawie analogii ze znanymi paliwami o znanym K_n przy znanej szybkości spalania.
5. Orientacyjne określenie K_l z nierówności $K_l \leqq 0{,}5\ K_n$.
6. Orientacyjne określenie stosunku $J = \dfrac{K_l}{K_n} = \dfrac{A_{kr}}{A_p}$.
7. Przygotowanie odpowiedniego ładunku do znanego silnika na stanowisku doświadczalnym z dyszą o przekroju krytycznym A_{kr}.

Często przy badaniu paliw należy dokładnie zająć się również balistyką wewnętrzną [30] jak również danymi technologicznymi samego silnika.

2.1. Konstrukcja silnika

Najważniejszymi elementami konstrukcji silnika są dysza i komora spalania.

W silnikach na paliwo stałe z zasady dysze nie są chłodzone tak jak w silnikach na paliwo płynne (brak medium chłodzącego, którym w silnikach na paliwo płynne są ciekłe składniki tego paliwa). W związku z tym zachodzi konieczność zabezpieczenia dyszy przed wypalaniem się innymi sposobami. Jednym z nich jest stosowanie do obudowy przekroju krytycznego dyszy materiałów wysokotopliwych, takich jak grafit, molibden i inne. Drugim sposobem jest zastosowanie do budowy dyszy średniotopliwego materiału o dużym cieple właściwym; wtedy przy odpowiednio dużym ciężarze dyszy ciepło jest łatwo odprowadzane z przekroju krytycznego i dysza nie ulega wypalaniu. Wadą tego ostatniego sposobu jest zbyt duży ciężar dyszy, która musi mieć dużą pojemność cieplną, przez co wzrasta ciężar pasywny silnika. Pierwszy sposób również nie jest zbyt dobry, szczególnie

przy dłuższych pracach silnika (40 ÷ 60 sek) i przy paliwach wysokoenergetycznych. Dlatego też problem zabezpieczenia dysz w silnikach na paliwo stałe jest ciągle aktualny. Niektórzy autorzy [7] proponują ochładzanie przeponowe lub chłodzenie wykorzystujące ciepło parowania substancji.

Drugim elementem konstrukcyjnym silnika jest sama komora, której parametry są również podyktowane wymogami paliwa. Komora spalania przedstawia cienkościenny cylinder. Grubość ścianek h określa się ze wzoru

$$h = \frac{p_k R_k}{\sigma} \tag{2.1}$$

gdzie: p_k — ciśnienie w komorze,
R_k — promień komory,
σ — naprężenia dopuszczalne materiału komory.

Taka grubość ścianek komory nie uwzględnia oczywiście osłabienia komory wskutek zamocowania uchwytów, nie uwzględnia też momentów zginających, występujących podczas lotu rakiety, oraz naprężeń termicznych, mogących wystąpić podczas pracy silnika. Dlatego grubości ścianki komory obliczone z przytoczonego wzoru muszą być brane z odpowiednim zapasem. Poza tym często trzeba wykonać ścianki grubsze tylko z tego względu, że wynikające z obliczeń grubości są tak małe, że okazują się niemożliwe do wykonania technologicznego. Najlepiej zilustruje to poniższy przykład:

$$\sigma = 10\,000 \text{ kG/cm}^2$$

$$R_k = 20 \text{ cm}$$

$$p_k = 50 \text{ kG/cm}^2$$

$$h = \frac{p_k R_k}{\sigma} = \frac{1000}{10000} = 0{,}1 \text{ cm}$$

Tak cienka ścianka może mieć pewne, procentowo dość duże odchylenia. Dlatego też wykonuje się ściankę na tyle grubszą, aby technologiczne odchylenia mieściły się powyżej grubości 0,1 cm.

Rozpatrując problem zmniejszenia ciężaru pasywnego komory należy podkreślić, że jest on proporcjonalny do grubości ścianki h i ciężaru właściwego materiału komory γ.

Grubość ścianki jest odwrotnie proporcjonalna do dopuszczalnej wytrzymałości σ, dlatego też zmniejszenie ciężaru pasywnego zaistnieje przy maksymalnej wielkości stosunku σ/γ. W tabl. 2.1

Tablica 2.1

Własności wytrzymałościowe niektórych tworzyw konstrukcyjnych

Materiał	Naprężenie dopuszczalne [kG/cm²]	c. wł. [kg/cm³]	Wytrzymałość właściwa σ/γ [cm]
Stal 4130 normalizowana	6500	0,00784	829 000
Stal 4130 obrabiana termicznie	12500	0,00784	1 590 000
Stal wysokiej jakości	19 000	0,00784	2 425 000
Stop aluminiowy 75 ST	6000	0,00277	2 166 000
Stop tytanowy	6500	0,00443	1 467 000
Masa plastyczna fenolowa albo epoksydowa wzmocniona włóknem szklanym (obecnie produkowana)	4000	0,00166	2 410 000
Masa plastyczna wzmocniona włóknem szklanym (w przyszłości)	6000	0,00180	3 333 000

przedstawiono, wg [7], zestawienie kilku materiałów konstrukcyjnych komory z podaniem ich dopuszczalnych naprężeń, gęstości, oraz tzw. wytrzymałości właściwej σ/γ. Z tablicy wynika, że niektóre materiały, mimo że mają naprężenia dopuszczalne w porównaniu do stali niskie, w niektórych przypadkach są lepsze od stali. Nowe stopy tytanowe mogą również posiadać bardzo wysoką wytrzymałość właściwą.

W tablicy przytoczono parametry materiałów dla temperatur normalnych. W przypadku podnoszenia temperatury wytrzymałość materiału maleje, i to gwałtowniej dla tworzyw sztucznych niż dla metali. Poza tym zmienność własności w poszczególnych szarżach produkcyjnych i w gotowych wyrobach jest większa dla tworzyw sztucznych niż dla metali. Również stabilność (zmiana właściwości w czasie) wytrzymałościowych własności mas plastycznych jest o wiele gorsza niż stabilność stopów metalicznych. Z tych względów tworzywa sztuczne szerszego zastosowania do wyrobu komór silników rakietowych dotychczas nie znalazły. Jeżeli proponuje się stosowanie tych tworzyw, to tylko w przypadkach zabezpieczenia komory przed nagrzaniem. Ma to miejsce przy ładunkach spalających się od środka, przyklejonych do ścianek, gdy paliwo wraz z warstwą inhibitującą spełnia rolę termicznej izolacji ścianek komory. Ponieważ ostatnio istnieje wyraźna tendencja stosowania tego rodzaju ładunków, a więc zarysowuje się również możliwość coraz szerszego stosowania zbrojonych włóknem szklanym tworzyw sztucznych do budowy komór spalania.

Obecnie najszerzej stosowana jest do budowy komór stal termicznie obrabiana. Jest ona jednak stopniowo wypierana przez tworzywa wzmocnione włóknem szklanym. W znaczeniu perspektywicznym mogą być brane pod uwagę materiały warstwowe składające się kolejno z warstw mas plastycznych i stali. Przy konstrukcji komór rakiet mniejszych kalibrów często stosowane są stopy glinu.

Przy produkcji cienkościennych komór z termicznie obrobionej stali najczęściej stosowane są metody głębokiego tłoczenia lub zwijania z blachy, którą następnie należy zespawać. Głębokie tłoczenie ma tę zaletę, że może wyprofilować zgodnie z wymogami zmienną grubość ścianek (grubsze w przedniej części). W przypadku komór zwijanych z blachy dno musi być albo przyspawane, albo wkręcane. Materiały plastyczne wzmocnione włóknem szklanym stosowane do budowy komór mają splecione w nici włókna szklane nasycone tworzywem. Dla uzyskania dużej wytrzymałości komór włókna szklane muszą być dokładnie ukierunkowane zgodnie z działającymi obciążeniami. Komorę można sporządzić nawijając nici szklane na odpowiednią formę i następnie nasycając nawiniętą warstwę masą plastyczną [16]. Szczególną uwagę należy zwrócić na połączenie metalowego dna z częścią cylindryczną komory sporządzonej z tworzywa.

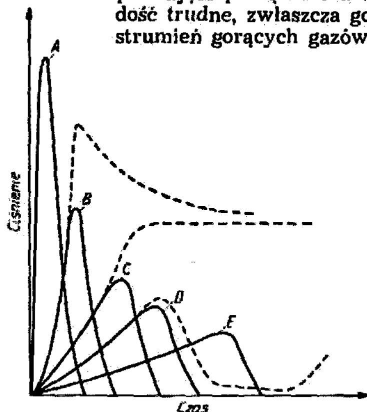
2.2. Dobór rodzaju inhibitora

W pracach badawczych nad paliwem spotykamy się z zagadnieniem doboru rodzaju substancji inhibitującej i z zagadnieniem przyklejania ładunku do ścianek komory. Substancją inhibitującą jest zwykle masa z natury podobna do danego paliwa. Np. przy inhibitowaniu paliw koloidalnych, takich jak kordyt I.P.N. i innych, często używa się octanu celulozy; przy paliwach na bazie asfaltu używa się mas bitumicznych z ropą naftową [33]. W przypadku paliw złożonych na bazie butadienowego kauczuku warstwą inhibitującą jest warstwa kauczuku. Podobieństwo chemiczne inhibitora i paliwa zapewnia dobre wzajemne przyleganie.

Nakładanie warstwy inhibitora wykonuje się przez powlekanie roztworem inhibitora powierzchni ładunku, przez przyklejanie gotowej warstwy do ładunku, przez powlekanie monomerem, który polimeryzuje na powierzchni, lub przez powlekanie roztopioną masą inhibitora. Powlekanie roztworem jest niewygodne, ponieważ rozpuszczalnik musi być odparowany, w związku z czym jednorazowo może być położona jedynie bardzo cienka warstwa. Dla dobrego inhibitowania należy kolejno nakładać kil-

ka warstw. W przypadku przyklejania gotowej warstwy inhibitora jakość inhibitowania zależy wyłącznie od jakości przyklejania. Najwygodniejszym wydaje się powlekanie ciekłym monomerem, który twardnieje na powierzchni ładunku.

Pod względem mechanicznym warstwa inhibitora powinna być dostatecznie wytrzymała i elastyczna, podobna pod względem mechanicznym do własności paliwa. W przypadku paliw elastycznych, np. przy ładunku palącym się od czoła, pod wpływem działającej siły ściskającej ładunek „pęcznieje", a więc inhibitor nie może pęknąć, lecz powinien rozciągnąć się. W przypadku ładunków przyklejonych do ścian komory masa inhibitora oprócz elastyczności winna posiadać dobrą adhezję do metali. Elastyczność jest tutaj potrzebna i z tego względu, że przy zmianach temperatury sklejone z sobą metal i warstwa inhibitora o bardzo różnych współczynnikach rozszerzalności termicznej mogą doprowadzić do naprężeń wewnętrznych, które w przypadku masy kruchej doprowadziłyby do powstania pęknięć. Masa inhibitora, podobnie jak i paliwo, powinna jak najmniej zmieniać swoje własności mechaniczne ze zmianą temperatury w granicach —40 do +50°C. Dobre inhibitowanie powierzchni ładunku, zabezpieczające pracę silnika w przeciągu 10 — 20 sek, jest dość trudne, zwłaszcza gdy warstwę inhibitora opływa strumień gorących gazów.



Rys. 2.2. Możliwe przebiegi zmiany ciśnienia w czasie przy zapłonie:

A — niewypał, *B* — zapłon z pikiem ciśnienia, *C* — normalny zapłon, *D* — zapłon z opóźnieniem, *E* — niewypał

2.3. Zapłon ładunku paliwa w silniku

Zapłon ładunku paliwa w silniku rakietowym na stały materiał pędny powoduje zapłonnik elektryczny i masa pirotechniczna zwana podsypką. Podsypka musi stworzyć odpowiednie warunki spalania w odpowiednio krótkim czasie. Przy spalaniu powinna ona dać temperaturę przewyższającą temperaturę zapłonu paliwa. Poza tym podsypka powinna dać dostateczne ciśnienie przewyższające minimalnie dopuszczalne dla da-

nego paliwa, przy którym spalanie jest jeszcze stabilne. Dlatego też masa podsypki W_z powinna być proporcjonalna do nagrzewanej powierzchni i spełniać nierówność

$$W_z > \frac{1}{1-\varepsilon} \cdot g \frac{V_{k(i)} p_{k(z)}}{\frac{R_0}{M_{(z)}} T_z} \tag{2.2}$$

gdzie: ε — ułamek części skondensowanych (stałych i ciekłych) w temperaturze spalania, w produktach spalania podsypki,

R_0 — stała gazowa,

$V_{k(i)}$ — początkowa objętość komory silnika razem ze zwężającą się częścią dyszy,

$p_{k(z)}$ — ciśnienie powstałe od podsypki (często przyjmuje się $30 \div 40\%$ ciśnienia spalania paliwa),

$M_{(z)}$ — ciężar molekularny gazowych produktów spalania podsypki,

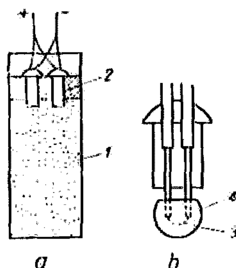
T_z — temperatura izobarycznego spalania podsypki.

Zwykle w małych silnikach rakietowych, z jakimi praktycznie często mamy do czynienia, trudno zrealizować dobry zapłon z tego względu, że stosunek obojętnych metalicznych powierzchni, które są nagrzewane, do powierzchni spalanego paliwa jest dość duży. Zwykle paliwa koloidalne typu prochu bezdymnego mają niższą temperaturę zapłonu, ale za to wymagają dość dużego ciśnienia zapłonu. Paliwa typu złożonego nieco trudniej się zapalają, ale wymagają niższego ciśnienia do stabilnego spalania. Bardzo ważnym parametrem podsypki jest czas jej spalania, tzn. czas narastania ciśnienia. M. Barrère i współautorzy [7] podają wykresy przebiegu spalania podsypek, przedstawione na rys. 2.2.

Zapalenie powierzchni paliwa wymaga czasu, podczas którego zachodzi nagrzanie ładunku. Doprowadzane do ładunku ciepło podczas spalania podsypki musi przewyższyć ciepło odprowadzane w głąb ładunku poprzez przewodnictwo, aż do chwili osiągnięcia temperatury zapłonu. Gdy czas działania podsypki jest bardzo krótki, ciepło nie zdąży przejść do ładunku i ładunek nie osiągnąwszy temperatury zapłonu nie zapali się mimo to, że ciśnienie o wiele przekroczy dolną granicę ciśnienia stabilnego spalania paliwa (A). Okres opóźnienia zapłonu zwiększa się przy zmniejszeniu ciśnienia. Podsypka powinna zabezpieczyć dostatecznie szybkie, ale bez raptownego skoku osiągnięcie ciśnienia odpowiedniego dla stabilnego spalania (C). Zbyt raptowny zapłon może dać pik na początku krzywej spalania (B) i może nawet spowodować dość silne „uderzenie", które z kolei może dopro-

wadzić do pokruszenia ładunku (kruchego). Z drugiej strony przyczyną opóźnionego zapłonu, nieustabilizowanego spalania lub nawet niewypału może być zbyt niskie ciśnienie zapłonu przy zbyt powolnym działaniu podsypki (*D*, *E*).

Czas spalania podsypki regulowany jest rozdrobnieniem składników masy podsypki lub stopniem jej zaprasowania; bardziej rozdrobnione cząsteczki materiału dają krótszy czas spalania. Poza tym niekiedy stosuje się podsypki w postaci zaprasowanej masy pirotechnicznej (proch czarny), która zbyt mocno sprasowana nie spala się w całej masie, ale tylko na powierzchni zewnętrznej z ograniczoną szybkością. Czas działania podsypki dla niedużych pocisków rakietowych wynosi praktycznie $10 \div 20$ msek. Dla pocisków większych, pracujących pod niskim ciśnieniem czas ten może być przedłużony nawet do 200 msek.



Rys. 2.3. Elementy zapłonowe:
a — podsypka, *b* — zapłonnik elektryczny; *1* — masa pirotechniczna, *2* — zapłonnik elektryczny, *3* — drucik oporowy zapłonnika, *4* — masa materiału wrażliwego na podwyższone temperatury

Znak większości we wzorze (2.2) uwzględnia fakt, że część gazów powstałych przy spalaniu podsypki uchodzi przez dyszę, zanim doprowadzi do zapalenia ładunku, zwłaszcza gdy otwór dyszy nie jest wstępnie zasłonięty; poza tym zwiększa się teoretycznie obliczaną masę ładunku o $10 \div 20\%$ na inne straty wtórne. Pewniejsze jest działanie podsypki, gdy wylot dyszy jest wstępnie hermetycznie zamknięty membraną, która zostaje wyrwana przy odpowiednim wzroście ciśnienia. Hermetyczna membrana spełnia również rolę ochrony ładunku przed działaniem wilgoci w silnikach magazynowanych w stanie złożonym. W przypadku ładunków paliw koloidalnych, typu prochów bezdymnych, stosowaną masą zapłonową zwykle jest proch czarny, który z 1 kg daje 400 g produktów gazowych o ciężarze cząsteczkowym 34,75 i 600 g produktów skondensowanych; temperatura izobarycznego spalania $T_s = 2590°K$.

Dla innych rodzajów paliw stosowane są jako podsypki mieszaniny sproszkowanych metali (Al, Mg) z substancjami utleniającymi (nadchlorany lub azotany potasu, baru lub innych metali). Podsypki takie są bardzo często stosowane w pracach badawczych nad paliwami. W warunkach eksploatacyjnych są one niewygodne dlatego, że drobno sproszkowany metal może stopniowo utleniać się podczas magazynowania. Zapalanie pirotechnicznej mieszaniny podsypki odbywa się za pomocą zapłonnika elektrycznego, który składa się z drucika przewodzącego prąd i masy inicjującej, wrażliwej na wzrost temperatury (piorunian rtęci albo azydek ołowiu). Typową podsypkę i zapłonnik elektryczny pokazano na rys. 2.3.

W ładunkach palących się od czoła podsypkę umieszcza się od strony dyszy, a w palących się promieniowo umieszcza się ją w przedniej części komory, tak aby gorące gazy opływały całą powierzchnię ładunku.

Obudowa podsypki powinna być na tyle trwała, aby masa nie wysypywała się i nie ulegała czynnikom atmosferycznym, ale aby przy spalaniu nie dawała odłamków, które mogłyby zniszczyć ładunek lub zatkać otwór dyszy.

3. REOLOGIA

Przy technologicznych metodach wyrobu ładunków, jak wyciskanie, prasowanie i inne, oraz w warunkach eksploatacji gotowych ładunków spotykamy się często ze zjawiskami płynięcia. Niekiedy płynięcie jest zaletą (w przypadkach technologicznych) a niekiedy — wadą (w przypadkach magazynowania i eksploatacji gotowych ładunków). Oprócz zjawiska płynięcia w technologii paliw stałych spotykamy się również z pojęciami sedymentacji, lejności (w paliwach złożonych — odlewanych), kruchości itp. W przypadku eksploatacji ładunków gotowych spotykamy się również obok płynięcia ze zjawiskami odkształceń sprężystych pod działaniem najrozmaitszego rodzaju naprężeń.

W dotychczas wydanych publikacjach znajdują się bardzo skąpe wiadomości z dziedziny własności mechanicznych paliw o konkretnych składach. Podaje się jedynie ogólnie zależność stałych balistycznych dla konkretnego kształtu geometrycznego od własności mechanicznych paliw [7, 15].

Parametrami, które ilościowo mogą określić przydatność paliwa pod względem mechanicznym, są: moduł Jounga, dopuszczalne naprężenie, udarność itp.; ostatecznego, jakiegoś ogólnego ujęcia zagadnień wytrzymałościowych paliw i wpływu tych własności na balistykę wewnętrzną silników dotychczas brak. Dlatego poniższe uwagi również nie pretendują do takiego ujęcia zagadnienia. Większość stałych paliw rakietowych przedstawia mieszaninę substancji wielkocząsteczkowych (polimeru) z substancjami małocząsteczkowymi nieorganicznymi lub organicznymi. Za własności mechaniczne i reologiczne odpowiedzialna jest w tych paliwach w głównej mierze substancja wielkocząsteczkowa (polimer). Dlatego też rozpatrywanie własności mechanicznych i reologicznych stałych paliw rakietowych właściwie sprowadza się do przeglądu własności mechanicznych polimerów.

Jeżeli do pręta o przekroju A i długości l przyłożymy osiowo siły zewnętrzne N, to wydłuży się on o wielkość Δl.

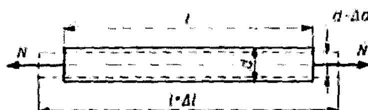
Przyjmując oznaczenia podane na rys. 3.1 mamy:

Δl — wydłużenie bezwzględne (w jednostkach długości),

$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ — wydłużenie względne lub jednostkowe (ułamek lub procent),

$\sigma = \frac{N}{A}$ — naprężenie rozciągające, w kG/cm².

Podobne oznaczenia stosowane są w przypadku ściskania.



Rys. 3.1. Rozciąganie pręta o długości l i średnicy d pod wpływem siły N.

Zależność między tymi wielkościami dla rozciągania i ściskania ciał idealnie sprężystych daje prawo Hooke'a:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{3.1.}$$

Naprężenie jest wprost proporcjonalne do odkształcenia (wydłużenia, skrócenia) względnego, przy czym współczynnik proporcjonalności E nosi nazwę modułu sprężystości. Po podstawieniu wartości σ i ε prawo Hooke'a ma postać

$$\Delta l = \frac{Nl}{EA}$$

Przedstawiony na rys. 3.1 pręt przy wydłużeniu o Δl będzie miał skróconą średnicę o wielkość Δd, dlatego też mamy tu tzw. skrócenie względne poprzeczne $\varepsilon_1 = \frac{\Delta d}{d}$; stosunek $\mu = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}$ nosi nazwę liczby Poissona i jest dla danego materiału izotropowego wielkością stałą w granicach stosowania prawa Hooke'a.

W obliczeniach wytrzymałościowych na rozciąganie przyjmuje się dopuszczalne naprężenie na rozciąganie k_r dla danego materiału, po czym

a) przy sprawdzeniu naprężeń stosuje się wzór

$$\sigma_{max} = \frac{N}{A} \leqslant k_r \tag{3.2}$$

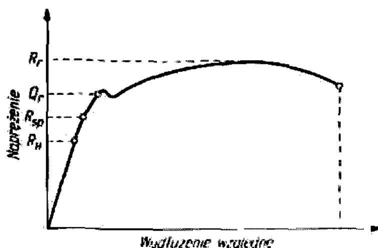
b) przy określeniu przekroju

$$A \geqslant \frac{N}{k_r} \tag{3.3}$$

c) przy obliczaniu dopuszczalnej siły rozciągającej

$$N \leqslant Ak_r \tag{3.4}$$

W przypadku ściskania stosuje się te same wzory, tylko zamiast k_r przyjmuje się dopuszczalne naprężenie na ściskanie k_c. Jak wiadomo, ciał idealnie sprężystych nie ma, dlatego i działanie prawa Hooke'a dla wszystkich ciał stałych ogranicza się do pewnego, dość wąskiego zakresu naprężeń i odkształceń. Typowy przebieg zależności naprężeń od odkształceń dla ciała sztywnego rzeczywistego (nie idealnego) pokazano na rys. 3.2, gdzie R_H



Rys. 3.2. Typowy przebieg zależności odkształceń od naprężeń przy rozciąganiu pręta

oznacza granicę proporcjonalności (jest to stosunek tej siły do przekroju A_0 — pierwotny przekrój poprzeczny próbki — powyżej której przy rozciąganiu prawo Hooke'a przestaje być słuszne); R_{sp} — umowną granicę sprężystości (jest to stosunek siły do przekroju A_0, przy której odkształcenia trwałe nie przekraczają pewnej umownej wartości); Q_r — fizyczną granicę plastyczności (stosunek tej siły do przekroju A_0, przy której próbka odkształca się bez wyraźnego wzrostu obciążenia). Dla materiałów nie wykazujących wyraźnej granicy plastyczności określa się tzw.

granicę plastyczności umownej (w odróżnieniu od fizycznej); jest to stosunek siły do przekroju A_0 odpowiadającej odkształceniu trwałemu, np. o 0,2%. R_r oznacza wytrzymałość na rozciąganie (jest to stosunek największej siły rozciągającej, jaką wykazała próbka przy rozciąganiu do przekroju A_0.

Ważnymi parametrami przy badaniach na zerwanie jest jeszcze wydłużenie całkowite trwałe po zerwaniu

$$a_p = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100\%$$

oraz przewężenie w miejscu zerwania próbki

$$c = \frac{A_0 - A_1}{A_0} 100\%$$

Innym rodzajem badań są badania materiałów na udarność. Jest to próba dynamicznego gięcia próbki o określonych wymiarach, z naciętym karbem lub bez karbu, przez uderzenie specjalnym młotem wahadłowym, spadającym z pewnej wysokości. Gdy przyjmiemy, że L — praca użyta na złamanie próbki w kGm, A — powierzchnia przekroju próbki w miejscu przełamania w cm², to udarnością nazywamy stosunek:

$$U = \frac{L}{A} \left[\frac{\text{kGm}}{\text{cm}^2}\right] \tag{3.5}$$

Ściskanie, rozciąganie i udarność — to główne badania brane pod uwagę przy określaniu własności mechanicznych ciał stałych. Zjawisko ścinania będzie omawiane przy zjawisku płynięcia, które występuje przy odkształceniach plastycznych. Takie badania, jak zginanie, badanie odporności na zmęczenie czy skręcanie, są brane pod uwagę przy szczegółowych badaniach materiałów. Własności mechaniczne i reologiczne materiałów zmieniają się wraz ze zmianą temperatury. Zmiany te są jeszcze widoczniejsze w materiałach niemetalicznych, takich jak polimery.

Polimer w zależności od temperatury może być zbliżony własnościami do jednego z trzech rodzajów ciał, z których każde istnieje samodzielnie w postaci idealnej. Są to:

1) ciecz newtonowska, której lepkość nie zależy od prędkości przepływu;

2) ciało idealnie sprężyste, podlegające prawu Hooke'a, którego małe odwracalne deformacje są wprost proporcjonalne do przyłożonych naprężeń (zbliżone do takich ciał są stałe tworzywa poniżej temp. kruchości);

3) idealny elastometr, który zdolny jest do odwracalnych deformacji o kilkaset procent i posiadający znacznie mniejszą wytrzymałość i moduł niż ciało idealnie sprężyste.

Praktycznie jednak, prawie zawsze polimer ma częściowo cechy wszystkich trzech rodzajów ciał. Dlatego znalezienie zależności między naprężeniami a wywołanymi przez nie odkształceniami, temperaturą, czasem i innymi zmiennymi jest sprawą dość trudną.

Dotychczasowe teorie wytrzymałościowe materiałów ujmujące wszystkie zależności we wzory matematyczne, mają tę wadę, że nie dają zjawiskom sensu fizycznego, tzn. żadna z teorii nie wyjaśnia w sposób molekularny teorii trzech zasadniczych form reologicznych: sprężystości, elastyczności i płynności. Według niektórych autorów [26, 28] te trzy właściwości polimerów tłumaczą następujące molekularne mechanizmy:

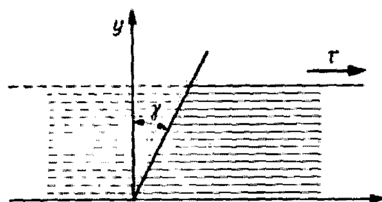
1) odwracalne rozciąganie wiązań i deformacja kątów między wiązaniami podstawowego łańcucha polimeru określają sprężystość, która występuje przy obciążeniach chwilowych;

2) odwracalne wyprostowanie łańcuchów polimerowych określają elastyczność;

3) nieodwracalne przesuwanie się łańcuchów obok siebie określa zdolność do trwałych odkształceń (płynięcie).

Jeżeli przyjmujemy, że stanem wyjściowym jest stan płynny stosujący się do praw cieczy newtonowskiej, to w sensie fizycznym jest to albo właściwa ciecz, albo ciało stałe zdolne do płynięcia. Płynięcie zawsze charakteryzuje się przemieszczaniem warstw materiału zgodnie z kierunkiem przyłożonego naprężenia. Dlatego zjawisko to można ująć we wzory określające ścinanie [28].

Gdy siła jest styczna do odkształceń, jak na rys. 3.3, wówczas odkształcenie w zależności od naprężeń stycznych określamy



Rys. 3.3. Odkształcenie pod wpływem sił ścinających

$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$

Szybkość płynięcia określa się

$$D = \frac{d\gamma_p}{dt}$$

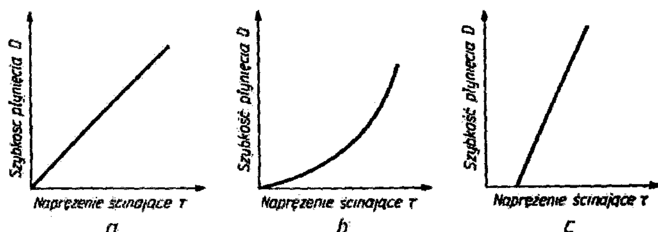
gdzie γ_p jest odkształceniem trwałym.

Dla cieczy newtonowskiej szybkość płynięcia jest proporcjonalna do przyłożonego naprężenia

$$\tau = \eta D \tag{3.6}$$

W tym przypadku lepkość cieczy η jest wielkością stałą, niezależną od szybkości płynięcia D.

Taką własność posiada większość cieczy (rys. 3.4a). Tak np. wszystkie monomery, niektóre żywice poliestrowe przed utwardzeniem, rozcieńczone roztwory polimerów i inne stosowane w technologii paliw ciecze podlegają prawu Newtona. Natomiast stężone roztwory polimerów, niskocząsteczkowe polimery oraz monomery z dużą ilością zawiesiny ciała stałego, które również spotykamy w technologii stałych paliw rakietowych, nie podlegają prawu Newtona.



Rys. 3.4. Podstawowe przebiegi zależności szybkości płynięcia od naprężenia: a — ciecz newtonowska, b — ciecz z obszarem pseudopłynięcia, c — ciecz posiadająca punkt płynięcia

Istnieją dwa rodzaje odchyleń od cieczy newtonowskiej. W pierwszym z nich przy wzroście szybkości płynięcia D lepkość maleje (rys. 3.4b). Bardzo często po osiągnięciu pewnej minimalnej wielkości przy dalszym wzroście szybkości płynięcia lepkość (współczynnik lepkości) pozostaje stała. W tym przypadku zależność szybkości płynięcia od obciążenia na początku nie jest prostoliniowa, lecz staje się nią dopiero po osiągnięciu pewnego maksymalnego obciążenia. Często mówi się wówczas, że ciało ma obszar pseudopłynięcia albo płynięcia pseudoplastycznego (nieproporcjonalny wzrost szybkości płynięcia od obciążenia) i obszar płynięcia newtonowskiego.

Zjawisko pseudopłynięcia jest ściśle związane z drugim ro- [illegible] Newtona, scharakteryzowanym na

rys. 3.4c. W tym wypadku płynięcie zaczyna się dopiero po wzroście naprężeń powyżej pewnej określonej granicy. Najczęściej ciała posiadające tę granicę naprężeń po przekroczeniu jej nie płyną jak ciecz newtonowska, lecz posiadają obszar pseudopłynięcia; granicę tę często nazywa się granicą plastyczności. Pojęcie w ten sposób określonej granicy plastyczności jest analogiczne do pojęcia granicy plastyczności określonej na początku tego rozdziału. Różnica polega tylko w podejściu do zagadnienia. Poprzednio pojęcie granicy plastyczności określono podchodząc od strony ciał idealnie sprężystych, w ostatnich rozważaniach wielkość tę określono podchodząc od „idealnej cieczy" (cieczy newtonowskiej). Takie potraktowanie zagadnienia jest szczególnie przydatne, gdy rozpatrujemy własności mechaniczne i reologię mas plastycznych, ponieważ te tworzywa, podobnie jak i wszystkie ciała wysokocząsteczkowe, łączą w sobie właściwości ciał sztywnych i cieczy. Jeśli dla ciał stałych najważniejszą charakterystyką jest moduł sprężystości, a dla cieczy lepkość, to w przypadku mas wysokocząsteczkowych — obydwie charakterystyki jednocześnie. W jednym i drugim wypadku chodzi o odkształcanie się ciał pod wpływem istniejących naprężeń, tylko że w cieczy, w przeciwieństwie do ciał stałych, odkształcanie to jest nieodwracalne i uzależnione od czasu. Dlatego też rozpatrując zagadnienie w czasie stwierdzamy, że każda ciecz poddana działaniu siły w nieskończenie krótkim czasie wykazuje wyraźnie sprężystość, i na odwrót — każde realne ciało stałe poddane działaniu sił w nieskończenie długim czasie wykazuje objawy płynięcia. Stąd właśnie wniosek, że w praktyce nie ma ani ciał idealnie sprężystych, ani doskonałych cieczy, a podział ten jest do pewnego stopnia umowny. Jest on jednak uzasadniony tym, że w skali możliwości przeprowadzenia eksperymentu każde realne ciało przeważnie wykazuje albo wyraźną przewagę sprężystości, albo cech plastycznych. Tylko masy wysokocząsteczkowe, w różny sposób modyfikowane, mogą posiadać w równym stopniu i sprężystość i plastyczność.

Rzadziej spotyka się jeszcze jeden typ płynięcia — płynięcie dylatacyjne, w którym lepkość materiału zwiększa się ze wzrostem prędkości ścinania.

Płynięcie nienewtonowskie matematycznie można przedstawić równaniem

$$\frac{d\gamma}{dt} = B\tau^n \tag{3.7}$$

gdzie B i n są stałe dla danego materiału i mogą być wyznaczone dla każdego materiału z danych eksperymentalnych na wykresie

zależności: logarytm prędkości ścinających — logarytm naprężenia ścinającego. Dla cieczy newtonowskiej $n = 1$, a $B = 1/\eta$.

Bardzo często, również w eksploatacji i technologii stałych paliw rakietowych, stosowane są mieszaniny cieczy newtonowskiej lub nienewtonowskiej ze sproszkowanym ciałem stałym. Charakterystyką reologiczną takich mieszanin jest zwykle istnienie granic plastyczności (rys. 3.4c), po której przekroczeniu ciało może płynąć jak ciecz newtonowska lub jak ciało pseudoplastyczne.

Istnieją również pewne matematyczne zależności, według których z lepkości samej cieczy można obliczyć lepkość zawiesiny przy danej szykości płynięcia. Jedną z takich zależności jest równanie wyprowadzone przez Gutha i Simha:

$$\eta = \eta_o (1 + 2{,}5\,\Phi + 14{,}1\Phi^2) \tag{3.8}$$

gdzie: η — lepkość zawiesiny,
η_o — lepkość czystej cieczy,
Φ — objętościowy ułamek fazy rozproszonej.

Równanie to jest słuszne dla bardziej stężonych zawiesin, z jakimi często ma się do czynienia w technologii stałych paliw rakietowych. Należy jednak mieć na uwadze, że w praktyce mogą zajść pewne odchylenia od przytoczonej zależności. Odchylenia te są spowodowane symetrią cząstek (zależność jest słuszna dla kulistych cząstek stałych), solwatacją i pęcznieniem cząstek oraz różną zwilżalnością cząstek fazy rozproszonej cieczą.

Jeżeli chodzi o czyste polimery (bez wypełniacza) posiadające granicę plastyczności, to istnieją pewne teorie wiążące tę własność z ich strukturą molekularną. Jedną z nich jest teoria wprowadzająca pojęcie energii aktywacji płynięcia. W „cieczy" posiadającej granice płynięcia ruchy cząsteczek są bardziej ograniczone i aby zachować taki ruch cząsteczek, jaki jest potrzebny do zjawiska lepkiego płynięcia, należy dostarczyć pewien zasób energii E. Ten zasób energii w przypadku polimerów nosi nazwę energii aktywacji płynięcia. Wielkość ta występuje w następującej termicznej zależności lepkości od temperatury:

$$\eta = Ae^{E/RT} \tag{3.9}$$

Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego wartość energii aktywacji rośnie, ale nieproporcjonalnie do temperatury parowania. Po osiągnięciu pewnej maksymalnej wartości energia aktywacji zachowuje wartość stałą przy dalszym wzroście ciężaru cząsteczkowego. Na tej podstawie wnioskuje się, że przy cząsteczkach o bardzo długim łańcuchu przemieszczający się przy płynięciu element nie jest całą cząsteczką, lecz pewnym jej fragmentem.

Tablica 3.1

Podstawowe własności mechaniczne stałych paliw rakietowych

Nazwy własności fizyko-mechanicznych	Dla paliw		Dla stali
	koloidalnych	złożonych	
Moduł sprężystości kG/cm^2	1000÷3000 (20°C) 200÷1000 (50°C)	1000÷2000 (−40°C) 100÷200 (+15°C) 50÷100 (+40°C)	2,1 · 10^6 (15°C)
Współczynnik Poissona	0,35÷0,50	0,35÷0,50	0,30
Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej, 1/°K	1,2 · 10^{-4}÷2,0 · 10^{-4}	0,5 · 10^{-4}÷1,5 · 10^{-4}	1,2 · 10^{-5}
Ciepło właściwe, kcal/kg°K	0,35	0,30	0,11
Współczynnik przewodzenia ciepła, kcal/sek. cm °K	0,50 · 10^{-6}÷ ÷0,53 · 10^{-4}	0,7 · 10^{-6}÷ 0,75 · 10^{-6}	1,1 · 10^{-4}
Współczynnik dyfuzyjności cieplnej, cm^2/sek	0,215 · 10^{-4}	0,30 · 10^{-4}÷ ÷0,30 · 10^{-4}	0,31 · 10^{-6}

Dlatego też energia aktywacji rośnie do chwili, gdy ciężar cząsteczkowy nie przekroczy w znacznym stopniu wielkości segmentów przemieszczających się jednorazowo. W miarę obniżania temperatury tworzywa, mikroruchy (fragmentów cząstek) i makroruchy (całych cząstek) są ograniczane i przy pewnej temperaturze zostają w ogóle zahamowane. Wówczas ciało zamienia się z plastyczno-elastycznego na szklisto-kruche i może być traktowane jako ciecz zamrożona.

Temperatura kruchości określana jest niekiedy jako temperatura przemiany drugiego rzędu; dotyczy ona wprawdzie tego samego zjawiska, ale jest oznaczona pomiarem zupełnie innych parametrów i dlatego często może się różnić ilościowo od temperatury kruchości, która jest zwykle wyższa [28].

Temperatura kruchości tworzywa zależy od takich czynników jak: ciężar cząsteczkowy, wiązania drugiego rzędu (polarne, wodorowe), wiązania poprzeczne, giętkość cząsteczek, czynnik plastyfikujący, wypełniacz i stopień krystalizacji polimeru. Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego temperatura kruchości zmienia się (obniża) do chwili, gdy ciężar cząsteczkowy nie przekroczy

Tablica 32.

Podstawowe własności mechaniczne typowych tworzyw sztucznych

Lp.	Polimer	R_r [kG/cm²]	E [%]	Moduł sprężystości [kG/cm²] początkowy	Moduł sprężystości [kG/cm²] przy 300% rozciągu	Udarność bez karbu* [kG/cm²]	Temp. kruchości [°C]
	Pochodne winylowe						
1	Styren	400	1÷4	1÷4 · 10^4	—	20	80
2	Etylen	100÷200	200÷750	1 · 10^3	—	—	−68
3	Chlorek winylu	600	—	4,5÷9 · 10^4	—	100	80
4	Chlorek winylu plastyfikowany	300÷500	10÷40	1÷2 · 10^4	—	—	−20
5	Metakrylan metylu (lany)	400÷700	1÷10	2÷4 · 10^4		20	70
	Pochodne celulozy i inne						
6	Octan celulozy	200÷600	7÷80	1÷3 · 10^4	—	25	
7	Octanomaślan celulozy	200÷500	50÷70	1÷2 · 10^4	—	—	
8	Benzyloceluloza	400	5÷30	25 · 10^4	—	—	
9	Polimer fenyloformaldehydowy	450	1,0÷1,5	5÷7 · 10^4	—	5	
10	Azotan celulozy + 27% plastyfikatora	600				150	
	Polimery kauczukopodobne						
11	Kauczuk surowy naturalny	20÷40	800÷120	—	5÷10	—	−60
12	Kauczuk naturalny wulkaniz.	275÷350	675÷850	10÷20	11÷24	—	−55
13	Kauczuk naturalny wulkaniz. (80% kaolin + biel cynkowa)	60÷90	250÷400	55÷70	40÷75	—	−42
14	Butadien-styren wulkaniz.	30÷60	300÷450	10÷30	10÷50	—	−58
15	Butadien-styren wulkaniz. (30% sadzy + 10% zmiękczacza)	200÷250	400÷750	25÷45	30÷115	—	−58
16	Chloropren wulkaniz. (20% sadzy)	250÷310	550÷700	30÷50	45÷75	—	−40
17	Wielosiarczek eteru dwuetylowego (Tiokol B) wulkaniz. (25% sadzy)	35÷55	200÷300	40÷60	45	—	Tiokol F-35

* Zgodnie z niemieckimi metodami badań VDE 0320.

wielkości około 10^4; przy wyższych ciężarach cząsteczkowych temperatura kruchości jest stała. Wraz z pojawieniem wiązań poprzecznych temperatura kruchości jest wyższa; wyraźny wpływ wywierają na nią tzw. wiązania drugiego rzędu, które mają szczególnie wysoką energię wiązania w przypadku polimerów z grupami silnie polarnymi (tabl. 3.2). Podobnie jak grupy polarne również i zwykłe węglowodorowe odgałęzienia od głównego łańcucha zmniejszają giętkość cząstek, co doprowadza do podwyższenia temperatury kruchości. Giętkość cząsteczek zwykle zwiększa się przy istnieniu podwójnych wiązań w łańcuchu.

Ruchliwość cząstek można zwiększyć oddalając je, przez co przestają one na siebie oddziaływać. Rolę rozcieńczalnika cząsteczek spełniają substancje plastyfikujące: ftalan dwubutylu, ftalan dwuoktylu, fosforan trójkrezylu i wiele innych, przeważnie estrów dwufunkcyjnych kwasów z wyższymi alkoholami lub wielofunkcyjnych alkoholi z wyższymi kwasami.

Oprócz uplastycznienia „zewnętrznego" może zachodzić uplastycznienie „wewnętrzne" poprzez wbudowanie w łańcuch danego polimeru cząsteczek innego polimeru o niższej temperaturze kruchości. Przykładem tego może być uplastycznienie polistyrenu przez kopolimeryzację z butadienem. W ten sposób pierścienie aromatyczne hamujące ruch cząstek polistyrenu są oddalone od siebie, a podwójne wiązania powstałe z butadienu dodatkowo uplastyczniają kopolimer, który staje się kauczukowaty. Większość wypełniaczy ma mały wpływ lub w ogóle nie wpływa na temperaturę kruchości. W temperaturach normalnych niektóre tworzywa są w stanie szklisto-kruchym, dla niektórych natomiast temperatura normalna (20°C) jest wyższa od temperatury kruchości (tabl. 3.2).

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że tworzywa wysokocząsteczkowe są pod względem reologicznym w większości ciałami lepko-sprężystymi, w których lepkie płynięcie i sprężystość dominują lub zanikają w zależności od natury tworzywa i od temperatury.

Spośród bardzo licznych tworzyw wysokocząsteczkowych wyróżniają się, jak już wspomniano, elastomery. Ich wyodrębnienie uwarunkowane jest nie jakościowo różnymi własnościami, lecz tylko ilościowym wyrażeniem wymienionych już właściwości. Stąd elastomery całkowicie zaliczamy do ciał lepko-sprężystych. Jest to jednak podgrupa ciał charakteryzująca się, w odróżnieniu od innych ciał sprężystych, zdolnością do deformacji sprężystej wynoszącej kilkaset, a nawet do tysiąca procent, która znika po usunięciu naprężeń. Wszystkie dotychczasowe teorie tłumaczące zjawisko elastyczności sprowadzają się do stwierdzenia, że czą-

steczki elastomeru są zwinięte w zwoje i kłębki, które przy działaniu naprężeń wyprostowują się.

W technologii i eksploatacji stałych paliw rakietowych występują wszystkie rozpatrzone rodzaje ciał i dlatego znajomość praw rządzących tymi ciałami jest niezbędnie potrzebna dla wybrania optymalnych wskaźników technologicznych czy eksploatacyjnych.

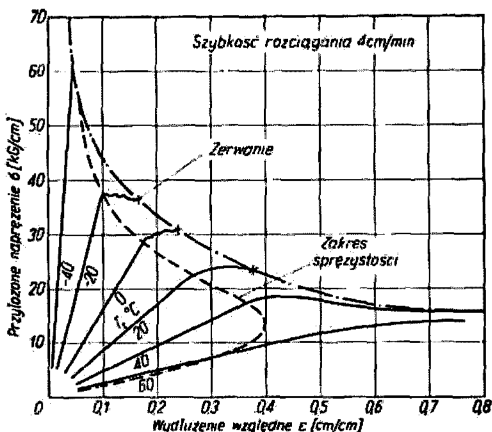
O problemach reologicznych i wytrzymałościowych będzie jeszcze mowa w dalszych częściach książki. Szersze potraktowanie tych zagadnień można znaleźć w licznych publikacjach krajowych i zagranicznych.

3.2. Wskaźniki wytrzymałościowe i reologiczne gotowych paliw

Dotychczasowe badania i publikacje wskazują, że przydatność mechaniczną paliwa można określić tylko poprzez cały szereg eksperymentów. W literaturze [15, 7] są już podawane pewne dane dotyczące wymagań, jakie stawia się polimerom przy danych geometrycznych kształtach ładunku. Wymagania te są bardzo zróżnicowane dlatego, że przy każdym kształcie geometrycznym ładunku powstają inne naprężenia. Wywołane naprężeniami odkształcenia przy różnych kształtach geometrycznych różnie wpływają na parametry balistyczne silnika. Dlatego zagadnienie parametrów wytrzymałościowych paliwa ma sens tylko w nawiązaniu do konkretnego kształtu. Ogólnie biorąc stałe paliwa rakietowe mogą być sztywne i kruche albo miękkie i elastyczne [17]. Sztywne paliwa z reguły nadają się najwyżej na ładunki swobodnie wkładane do komory, podczas gdy elastyczne są niezastąpione przy sporządzaniu ładunków przyklejanych do ścianek komory.

Własności paliwa podobnie jak własności polimeru zmieniają się wraz z temperaturą. M. Barrère podaje zmianę wytrzymałości na zerwanie pewnego złożonego paliwa w zależności od temperatury (rys. 3.5).

Z wykresu widać, że to samo paliwo w krańcowo różnych temperaturach otoczenia może być albo zbyt miękkie, albo zbyt twarde i kruche oraz że przy temperaturze około —25°C materiał raptownie zmienia swoje plastyczno-sprężyste właściwości; w tej temperaturze wydłużenie sprężyste zmniejsza się do minimum, a odkształcenie plastyczne w ogóle zanika. Poza tym paliwa złożone, będące mieszaniną krystalicznej substancji utleniającej i polimeru, zmieniają swoje właściwości ze względu na



Rys. 3.5. Krzywe rozciągania elastycznego paliwa złożonego, składającego się z mieszaniny drobno sproszkowanej substancji utleniającej i polimerowego składnika palnego (lepiszcza)

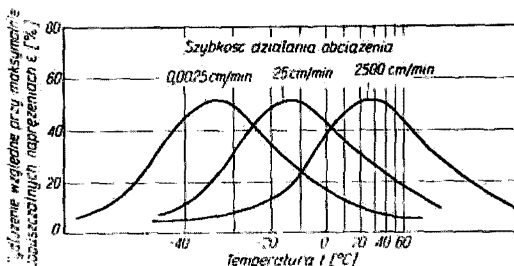
zmiany wzajemnego oddziaływania polimeru i utleniacza poniżej temperatury kruchości. Doprowadza to do powstania w paliwie mikronaprężeń wewnętrznych i częściowo mikropęknięć dookoła poszczególnych kryształów utleniacza, przy czym w wyniku powstania mikroporów zabarwienie próbki przyjmuje odcień matowy. Na własności wytrzymałościowo-reologiczne wpływają również prędkości działania obciążeń (rys. 3.6).

Z krzywych na rysunku wynika, że wywołane zapłonem bardzo szybkie zadziałanie obciążenia jest bardzo niebezpieczne przy niskich temperaturach, nawet dla paliw bardzo elastycznych (wydłużenie ok. 50%). Niebezpieczeństwo tkwi w tym, że paliwo zachowuje się jak masa krucha, dla której zaistniałe naprężenia mogą przewyższyć naprężenia dopuszczalne i może nastąpić pęknięcie ładunku. Z tego wynika, że do paliw typu złożonego nie może być zastosowany jako lepiszcze polimer będący w warunkach eksploatacji rakiet (—40, +50°C) ciałem kruchym. Prawie wszystkie polimery poniżej temperatury kruchości nie nadają się do tych celów, ponieważ ich naprężenia dopuszczalne (znacz-

nie zmniejszone zawartością krystalicznego utleniacza) są niższe od naprężeń powstających przy pracy silnika. Stąd też należy stosować albo polimery plastyczno-elastyczne, mające temperaturę kruchości poniżej —40°C, albo polimery uplastycznione, będące w czystej postaci kruche. Idąc w kierunku uplastycznienia i uelastycznienia również należy zachować pewną ostrożność, aby pod wpływem powstałych naprężeń nie powstało zbyt duże odkształcenie. Większość dotychczas publikowanych danych określa dopuszczalne granice zmiękczania paliw. Granice te są podyktowane zmianami charakterystyk balistycznych silnika na skutek odkształceń ładunku prochowego. Takie odkształcenia mogą zaistnieć w ładunkach o dużych wymiarach podczas składowania lub w czasie spalania na skutek sił powstałych w procesie spalania i lotu silnika. Najbardziej typowe odkształcenia ładunku prochowego z miękkiego materiału przedstawiono na rys. 3.7.

Takie odkształcenia ładunku zmniejszają przekrój poprzeczny swobodnego przepływu A_p, co z kolei powoduje wzrost różnicy ciśnień w przedniej i tylnej części komory. Wzrost tej różnicy powoduje szybszy przepływ gazów, dopuszczalny tylko do pewnej prędkości granicznej, powyżej której ta szybkość powoduje erozyjne spalanie.

Pojawienie się spalania erozyjnego zwiększa ogólną szybkość spalania, a więc ciśnienie wzrasta i może nastąpić rozerwanie silnika. Aby przewidzieć te wszystkie zmiany, należy wiedzieć, jakie siły działają na ładunek. Pomijając siły tarcia i uderzenia



Rys. 3.6. Zależność wydłużeń, odpowiadających maksymalnie dopuszczalnym naprężeniom w elastycznym, złożonym paliwie, od temperatury przy różnych szybkościach obciążenia

gazów w ewentualne występy poprzeczne ładunku, podłużne naprężenia działające na ładunek można obliczyć ze wzoru

$$\sigma_2 = p_1 - p_2 + L \varrho_p j \qquad (3.10)$$

gdzie: L — długość ładunku,
j — podłużne przyśpieszenie rakiety,
ϱ_p — gęstość paliwa,
p_1 i p_2 — ciśnienie w komorze spalania (rys. 3.7).

Różnicę $p_1 - p_2$ oblicza się ze znanego, przybliżonego wzoru balistyki wewnętrznej [7, 31]

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} \simeq k\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{k-1}} \left(\frac{A_{kr}}{A_p}\right)^2$$

gdzie k — wykładnik adiabaty $\left(k = \frac{c_p}{c_v}\right)$ produktów,
p_1 można określić w przybliżeniu ze wzoru

$$p_1 = \left(\frac{A_p \gamma_p a}{C_D A_{kr}}\right)^{\frac{1}{1-n}}$$

gdzie: n — wykładnik potęgi w potęgowym prawie palenia paliwa,
γ_p — ciężar właściwy paliwa,
C_D — współczynnik wydatku; $C_D = \sqrt{\frac{gk}{RT_0}\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{2(k-1)}}}$
a — współczynnik przy wzorze na szybkość spalania

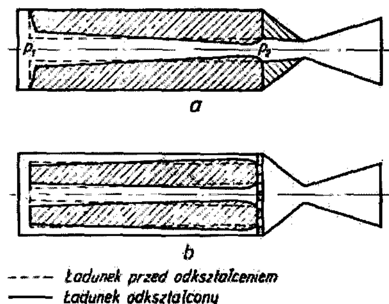
$$r = ap^n.$$

Z powyższego widać, że wielkość powstałych naprężeń można zmieniać zmieniając kształty geometryczne ładunku (A_{sp}, A_p). Maksymalne naprężenia σ_2 powstają na początku spalania (kiedy A_{sp}/A_p ma wartość maksymalną), gdy decydująca jest różnica ciśnień w przedniej i tylnej części komory. Jednak w późniejszym czasie dość poważną rolę odgrywają naprężenia powstałe z bezwładności silnika i przyspieszenia w czasie lotu.

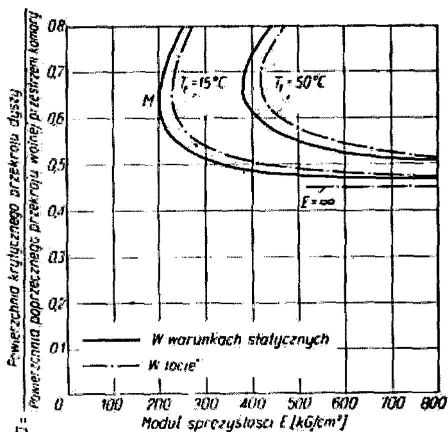
Istnieje pewna matematyczna zależność [7, 31] modułu sprężystości od wielkości

$$J = \frac{K_f}{K_n} = \frac{A_{kr}}{A_p}$$

Na podstawie tej zależności można, znając inne dane dotyczące paliwa i rakiety, określić minimalne moduły sprężystości dla



Rys. 3.7. Odkształcenie ładunku prochowego pod wpływem sił działających w silniku:
a — ładunek przyklejony do ścianki komory, b — ładunek rurowy wolno stojący



Rys. 3.8. Zależność własności J od wielkości modułu sprężystości wolno stojącego ładunku rurowego

nominalnych wielkości stosunku J. Na rys. 3.8 przedstawiono zmianę stosunku J (na skutek odkształceń ładunku) w funkcji modułu sprężystości.

Część krzywej położona nad punktem M odpowiada spalaniu niestabilnemu, gdy odkształcenie ładunku jest tak duże i postępuje tak szybko, że wyprzedza wzrost wydatku gazów przepływających przez swobodną powierzchnię poprzecznego przekroju. Gdy paliwo posiada duży moduł sprężystości, to jego odkształcenie jest małe, a więc ładunek prawie nie zmienia się. Dlatego w tym przypadku, aby paliwo dobrze pracowało, wystarczy, by powstałe naprężenia nie przekroczyły naprężeń niszczących. Jednak, jak już wspomniano, naprężenia niszczące przy sztywnych paliwach są niskie (ładunek może pokruszyć się), w związku z czym lepiej pracują paliwa o mniejszym module, posiadające przy istniejących naprężeniach większe odkształcenie. Z drugiej strony, jak widać z wykresu, istnieje pewne E_{min}; gdy

$$\frac{dJ}{dE} = \infty$$

E_{min} zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury początkowej ładunku. Na rys. 3.8 widzimy, że jeśli dla 15°C $E_{min} = 200$, to dla 50°C $E_{min} = 400$.

Biorąc pod uwagę, że rzeczywisty (posiadany przez materiał) moduł wraz ze wzrostem temperatury maleje, dla każdej konkretnej masy i dla konkretnego ładunku istnieje pewna temperatura maksymalna, przy której krzywe zależności E_{min} od temperatury i E rzeczywistego od temperatury przecinają się. Jest to maksymalna temperatura, przy której dany ładunek może być spalany. W praktyce lepiej nie osiągać T_{max} dlatego, że jakiś przypadkowy wzrost ciśnienia może spowodować rozerwanie silnika. Przy zbyt niskich modułach za szybko zmniejsza się powierzchnia wolnego przepływu A_p — współczynnik J rośnie. Wówczas wzrost sekundowego wydatku na skutek erozyjnego spalania i wzrostu ciśnienia wyprzedza wzrost rozchodu gazów wypływających przez wolną powierzchnię poprzecznego przekroju, co doprowadza do raptownego wzrostu ciśnienia i rozerwania komory. W. Kozakiewicz [30] w swej książce podaje za Berfleyem i Millsem przebieg zależności naprężeń powstających w ładunku od stosunku J i K_n. Z wykresów tam podanych wynika, że przy stałym J dla różnych wartości K_n różne są wartości naprężeń. I tak np.:

przy $J = 0{,}6$ i $K_n = 100$ $\sigma = 4$ kG/cm²,

gdy przy $K_n = 190$ $\sigma = 25$ kG/cm².

Przy obliczaniu naprężeń powstających w ładunku wg wzoru (3.10) nie uwzględnia się sił tarcia, które wg Wimpressa [15], są pod koniec spalania ładunku tego samego rzędu co siły wynikłe z różnicy ciśnień. Nie uwzględniane są dotychczas naprężenia termiczne, które powstają w każdym ładunku przy zmianach temperatury. Z rozważań Barrère'a [7] wynika, że szczególnie duże naprężenia termiczne powstają w ładunku przyklejonym do ścianek komory. Dlatego przy ładunkach sklejanych ze ściankami komory muszą być bezwzględnie dobierane paliwa miękkie i elastyczne, o niskiej temperaturze kruchości i o niskim module sprężystości.

Ogólnie należy powiedzieć, że zapewnienie niezbędnej wytrzymałości ładunków jest zagadnieniem bardzo złożonym, tak że przy projektowaniu trudno przewidzieć wszystkie parametry, od których zależy wytrzymałość ładunku. Dlatego przy projektowaniu ładunku z konkretnej masy paliwa najlepiej oprzeć się na danych doświadczalnych. Niemniej przedstawione w tabl. 3.1 i 3.2 właściwości mechaniczne i moduły sprężystości dla paliw typu złożonego i paliw koloidalnych oraz dla poszczególnych mas plastycznych mogą pomóc w doborze odpowiednich mas jako lepiszcz — substancji palnych.

Moduł sprężystości obecnie stosowanych paliw złożonych jest $10^3 - 10^5$ razy mniejszy od modułu sprężystości stali. W tabl. 3.1 podano (wg Barrère'a) zestawienie głównych mechanicznych i fizycznych właściwości paliw typu prochu nitroglicerynowego, paliw złożonych i stali. Z zestawienia widzimy, że również inne właściwości paliw są niejednokrotnie kilkadziesiąt razy mniejsze niż stali, np. wszystkie własności cieplno-termiczne prochów. Przytoczone liczby wyjaśniają, dlaczego prochy przyklejane do ścian komory tak źle pracują i uzasadniają, dlaczego w wypadku ładunków przyklejonych masa prochu musi być bardzo elastyczna we wszystkich spotykanych w eksploatacji temperaturach. Przy co najmniej dziesięciokrotnie większej rozszerzalności termicznej liniowej paliwo kruche przy minimalnych wahaniach temperatury uległoby popękaniu i odklejeniu. Z porównania modułów sprężystości polimerów i istniejących prochów wynika, że moduły polimerów są około 10-krotnie większe od modułów stosowanych paliw. Z tabl. 3.2 wynika, że moduły sprężystości pospolitych polimerów winylowych (z wyjątkiem polietylenu) i pochodnych celulozowych, przekraczają wartość $1 \cdot 10^4$. Poza tym temperatura kruchości dla tworzyw winylowych, z wyjątkiem polietylenu, jest o wiele wyższa od normalnej. Wobec tego czyste (nie plastyfikowane) tworzywa winylowe lub celulozowe pod

względem wytrzymałościowym nie nadają się jako składniki paliw rakietowych. Możliwe jest tylko użycie ich w postaci plastyfikowanej, przy czym, jak widać na przykładzie polichlorku winylu, zachodzi obniżenie modułu sprężystości i temperatury kruchości. Dzięki stosowaniu plastyfikatorów mogło być zastosowane do wyrobu ładunku paliw rakietowych takie tworzywo, jak azotan celulozy w postaci paliwa koloidalnego.

Do wyrobu paliw bardziej nadają się pod względem przydatności mechanicznej tworzywa kauczukowe, których temperatury kruchości są niskie, i które mają moduł sprężystości bardziej zbliżony do wymaganego. O ile przy tworzywach winylowych i celulozowych moduł sprężystości znacznie przekracza górną granicę (tabl. 3.1 i rys. 3.7) o tyle przy tworzywach kauczukowych ma on wartość nieco poniżej wymaganej. Jak jednak widać z tabl. 3.2, wartość modułu podnosi się wyraźnie wraz z wulkanizacją i zastosowaniem wypełniacza. Biorąc pod uwagę, że w paliwach złożonych wypełniacza ma być około 70—80%, moduł sprężystości podniesie się dla gotowego paliwa do żądanej wartości. Wszystkie wymienione wymagania dotyczące modułu sprężystości odnoszą się do ładunków spalających się na bocznej powierzchni. Do ładunków czołowego spalania mogą być użyte paliwa o przewadze własności plastycznych.

3.3. Zjawiska reologii i sedymentacji związane z technologią paliw

Technologia ładunków paliwowych ma wiele podobieństwa do technologii wyrobów z mas plastycznych. Głównymi metodami produkcji wyrobów tworzyw syntetycznych są: prasowanie, wytłaczanie i odlewanie. Przy każdej z tych metod technolog ma do czynienia z całym kompleksem zagadnień, które jeszcze bardziej komplikują się w przypadku wyrobu ładunków paliwowych. Jednym z czynników utrudniających procesy technologiczne ładunków paliwowych jest niedopuszczalność wysokich temperatur, stosowanych przy produkcji wyrobów mas plastycznych. Np. przy zwykłym prasowaniu tworzyw stosuje się temperaturę 150°C i ciśnienie 70 — 220 kG/cm², a przy tzw. prasowaniu wtryskowym — temperatury powyżej 250°C i ciśnienie 700—2100 kG/cm². Tak wysokie temperatury zapewniają całkowitą płynność formowanej masy, która wypełnia dokładnie formę i pozbywa się pęcherzyków powietrza. Jednakże w takich temperaturach niektóre składniki paliw stałych ulegają już rozkładowi, co może doprowadzić do samozapłonu i wybuchu.

3.3.1. Prasowanie

Jak wykazały liczne badania nad prasowaniem stałego polimeru z wypełniaczem w niskich temperaturach, bez osiągnięcia stanu płynności lepiszcza prasowanie nie może zapewnić żądanej jakości wyrobów. W czasie takiego prasowania połączenie polimeru z wypełniaczem, jakim w przypadku paliw złożonych są kryształy substancji utleniającej, jest niedostateczne; oprócz składników podstawowych zostaje tam „uwięzione" powietrze, które w postaci szczelinowych mikroporów osłabia cały wyrób. Przy spalaniu takich ładunków paliwowych następuje pokruszenie ładunku i wybuch silnika. Dlatego wydaje się, że metoda ta nie może znaleźć szerszego zastosowania w wyrobie ładunków paliw typu złożonego. Ten sposób może się nadawać jedynie do ładunków o niedużym rozmiarze, prasowanych z nieco uplastycznionego lepiszcza i w wypadku paliw spalających się pod małym ciśnieniem. Przykładem takich paliw mogą być mało energetyczne paliwa złożone o składzie podstechiometrycznym, szeroko stosowane w modelarstwie rakietowym. W tym wypadku spalanie zachodzi pod bardzo małym ciśnieniem i przy niedoborze tlenu, więc produkty spalania nie wchodzą w mikropory, a spalanie jest najbardziej intensywne na otwartej przestrzeni.

3.3.2. Wytłaczanie

Do wyrobu ładunków z paliw koloidalnych i niektórych złożonych lepiej nadaje się metoda wyciskania, którą można traktować jako odmienną prasowania. Metoda ta była już dawno stosowana przy produkcji prochów artyleryjskich i jest opisana w pracy T. Urbańskiego [33].

Aby masa paliwa nadawała się do wyrobu ładunków tą metodą, musi być zdolna do płynięcia pod ciśnieniem. Warunek ten spełniają prawie wszystkie polimery po odpowiednim uplastycznieniu lub podgrzaniu. W przypadku paliw koloidalnych plastyfikatorem jest jeden z głównych składników paliwa — nitrogliceryna. Z punktu widzenia ułatwienia przerobu celowe jest dodawanie dużej ilości plastyfikatora, ale, jak wiadomo z wymagań eksploatacyjnych, ładunek nie może być zbyt plastyczny. Głównym wymaganiem stawianym substancji plastyfikującej jest zdolność rozpuszczania polimeru, dzięki czemu uzyskuje się jednorodny żel, którego skład nie zmienia się w czasie z powodu braku zdolności wypacania i odparowywania w warunkach eksploatacji i magazynowania. Co się tyczy odparowywania, to warunek ten jest spełniony wtedy, gdy plastyfikator ma niską prężność par i gdy odznacza się małą szybkością dyfuzji w polimerze.

Oba te warunki spełniają substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym. Najczęściej używanymi plastyfikatorami są estry kwasów wysokocząsteczkowych, niekiedy jako plastyfikatory stosuje się pewne ketony, amidy, nitryle, sulfoamidy, a w niektórych wypadkach — niskomolekularne polimery. Dotychczas przy wyborze plastyfikatorów kierowano się głównie wynikami doświadczalnymi, bez teoretycznych przesłanek.

Wadą metody wyciskania jest konieczność użycia dość dużych pras, których wielkość jest proporcjonalna do wielkości wyciskanego ładunku. Z uwagi na dążność do przechodzenia na coraz większe średnice ładunków (nawet do kilku metrów), metoda ta ma wielu przeciwników. Tym niemniej metodą tą obecnie uzyskuje się ładunki średnich wielkości, co wskazuje na to, że nie należy jej odrzucać. Wyciskane ładunki mogą być większe w przypadku mas bardziej płynnych. Dlatego z mas, które są w procesie formowania plastyczne, a dopiero po uformowaniu dadzą się usztywnić, można tą metodą otrzymać ładunki o znacznych średnicach.

Tym warunkom odpowiadają coraz szerzej obecnie stosowane paliwa złożone, oparte na elastomerach jako składniku palnym. Jako elastomery w tych wypadkach często są stosowane kauczuki butadienowo-sterynowe, kauczuk naturalny, kauczuki polisiarczkowe oraz poliuretany.

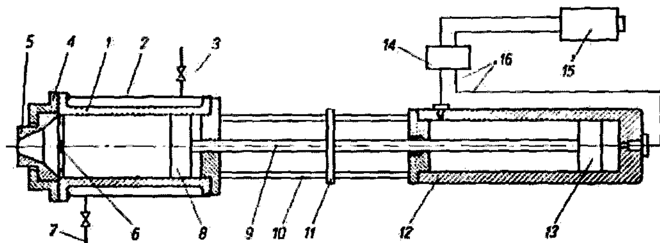
Wytłaczanie paliwa opartego na tych elastomerach odbywa się przed wulkanizacją lub przed ostatecznym utwardzeniem polimeru. Dzięki temu wytłaczanie może być przeprowadzane na zimno i przy stosunkowo niskich ciśnieniach.

Dotychczas przy technologii prochów bezdymnych najczęściej były stosowane wytłaczarki tłokowe, których praca odbywa się w sposób periodyczny. Masa musi być przed załadowaniem do cylindra wytłaczarki ostatecznie wymieszana, uplastyczniona, co dokonuje się w tzw. ugniatarkach. Następnie załadowuje się masę do cylindra wytłaczarki w ten sposób, aby zmniejszyć do minimum zawartość powietrza w masie. Jeden koniec cylindra jest zakończony głowicą kształtującą, a do drugiego końca wchodzi tłok, który pod naporem urządzenia hydraulicznego wyciska masę przez głowicę kształtującą; cylinder może być ogrzewany lub chłodzony. Schemat wytłaczarki tłokowej przedstawiono na rys. 3.9.

W otworze głowicy kształtującej, na siatce może być umiejscowiony rdzeń wyprofilowujący odpowiedni otwór w wytłaczanej kształtce.

Bardziej nowoczesną metodą formowania jest tzw. sznekowanie. Jest to połączenie wytłaczania lub prasowania z ciągłym

(nieperiodycznym) podawaniem masy. Masa podawana jest przy pomocy ślimaka, na przedłużeniu którego znajduje się głowica kształtująca lub matryca, do której zaprasowuje się materiał. Aparaty tego typu często nazywane są prasami sznekowymi, aparatami szńekowymi lub po prostu sznekami. Najbardziej poprawna w polskiej nomenklaturze wydaje się nazwa wytłaczarka ślimakowa albo prasa ślimakowa. Zaletą wytłaczarek ślimakowych oprócz ciągłości procesu jest to, że obracający się ślimak nie tylko przesuwa masę, ale intensywnie ją miesza i uplastycznia.



Rys. 3.9. Schemat wytłaczarki tłokowej:
1 — cylinder, 2 — płaszcz urządzenia grzejącego, 3 — dopływ medium ogrzewającego, 4 — korpus głowicy, 5 — głowica kształtująca, 6 — siatka, 7 — odpływ medium ogrzewczego, 8 — tłok, 9 — tłoczysko, 10 — prowadnica, 11 — jarzmo, 12 — cylinder hydrauliczny, 13 — tłok, 14 — rozdzielacz hydrauliczny, 15 — pompa, 16 — przewody olejowe

Prasowanie w tego typu aparatach było od dość dawna stosowane w przemyśle wojennym przy elaboracji pocisków artyleryjskich materiałami wybuchowymi. Wytłaczarki ślimakowe były dotychczas stosowane głównie w technologii tworzyw sztucznych, gum, w przemyśle kablowym itp. W ostatnich latach wzmianki w literaturze mówiące o nowych technologiach stałych paliw rakietowych [7] oraz szybkie wprowadzanie do przemysłu coraz nowszych, doskonalszych typów wytłaczarek ślimakowych wskazuje na możliwość coraz szerszego zastosowania tych maszyn przy produkowaniu ładunków stałych paliw rakietowych.

Wytłaczarki ślimakowe możemy podzielić na dwa zasadnicze typy: jednoślimakowe i wieloślimakowe. W każdym z tych podstawowych typów mogą być wytłaczarki o różnym przeznaczeniu i w zależności od tego mogą mieć różny system ogrzewania lub chłodzenia, urządzenia odpowietrzające itp. Wytłaczarka jednoślimakowa ma niektóre urządzenia identyczne jak wytłaczarka

tłokowa. Zamiast tłoka w cylindrze wytłaczarki ślimakowej znajduje się ślimak. Długość ślimaka praktycznie równa się mniej więcej jego piętnastu średnicom, jednak w niektórych nowszych typach wytłaczarek stosunek ten jest znacznie większy. Nad ślimakiem, w jego tylnej części, znajduje się lej zasypowy, skąd jest pobierana masa przez obracający się ślimak. Cylinder, zależnie od długości, podzielony jest zwykle na kilka stref, oddzielnie ogrzewanych lub chłodzonych. Chłodzenie może być również w rdzeniu ślimaka. W niektórych wytłaczarkach, w miejscu największego rozgrzania masy, jest podłączone urządzenie odgazowujące połączone z pompą próżniową. Jeżeli na miejsce głowicy kształtującej wytłaczarki wstawimy dowolną komorę o średnicy ślimaka, wówczas nie nastąpi wytłaczanie masy, ale typowe prasowanie ślimakowe. W ten sposób właśnie przygotowana masa paliwa może być wtłaczana albo bezpośrednio do komory silnika albo do formy, w której zostanie ostatecznie utwardzona.

Wadą wytłaczarek jednoślimakowych jest to, że niekiedy wytłaczana masa przykleja się do ślimaka i obraca się wraz z nim, przez co następuje tzw. zapychanie wytłaczarki. Tej wady nie mają wytłaczarki wieloślimakowe, które wykazują równomierną wydajność i pozwalają osiągnąć bardzo wysokie ciśnienie w głowicy. Zachodzące na siebie zwoje zapobiegają przywieraniu cząstek tworzywa i obracaniu się ich wraz ze ślimakami. Wskutek przylegania do siebie zwojów cofanie się przerabianej masy prawie nie następuje.

Chociaż istnieje wiele prób matematycznego ujęcia pracy wytłaczarki ślimakowej, dotychczas realizowane konstrukcje oparte są głównie na intuicji i doświadczeniu konstruktora. Matematyczne ujęcie tego zagadnienia jest trudne z powodu istnienia dużej ilości zmiennych, które się na siebie nakładają. W matematycznym ujęciu należałoby określić nie tylko wymiary ślimaka (długość, średnicę, kąt pochylenia linii śrubowej, głębokość i szerokość rowka przepływowego itp.), głowicy kształtującej, cylindra, liczby obrotów ślimaka, wydajności, bilansu cieplnego, ciśnienia na wyjściu wytłaczarki, ale również wzajemne oddziaływanie w poszczególnych punktach powierzchni cylindra i powierzchni ślimaka z przesuwającą się masą. Koniecznie należałoby również znać charakterystykę samej masy, dla której projektuje się wytłaczarkę. Szczególnie dokładnie trzeba znać zależność lepkości tej masy od temperatury, szybkości przepływu i czasu ugniatania. Dotychczasowe próby analitycznego ujęcia wszystkich procesów zachodzących w wytłaczarkach jedno- i wieloślimakowych były robione przy szeregu upraszczających założeń i dla stosunkowo najprostszych układów [118, 119], przez co praktyczna

przydatność wyprowadzonych wzorów ani dla konstruktora, ani dla eksploatatora nie jest zadowalająca. Jednak znajomość tych wzorów razem z wieloma funkcjonalnymi ujęciami doświadczalnie sprawdzonych zależności między poszczególnymi parametrami [18] pozwala konstruktorowi określić oddzielnie niektóre dane konstrukcyjne, a użytkownikowi dobrać odpowiednie parametry pracy lub wybrać taki typ wytłaczarki, jaki najbardziej odpowiadałby do przerobu masy o ściśle określonych właściwościach.

Wszystkie te matematyczne ujęcia można znaleźć w krajowej [119] i zagranicznej [118] literaturze.

Z punktu widzenia technologii stałych paliw rakietowych najważniejszą rzeczą jest określenie własności masy przeznaczonej do wytłaczania, aby można było z istniejących typów wybrać odpowiednią wytłaczarkę ślimakową albo postawić konstruktorom swoje wymagania. W tym celu należy ustalić następujące cechy przeznaczonej do wytłaczania masy:

1) maksymalną temperaturę wytłaczania (z punktu widzenia bezpieczeństwa),

2) zależność lepkości masy od temperatury,

3) zależność zmian lepkości (dla paliw złożonych), od procentu zawartego krystalicznego wypełniacza (wzór 3.8),

4) zależność lepkości od szybkości płynięcia dla poszczególnych temperatur,

5) zależność lepkości od czasu wygniatania,

6) zawartość substancji lotnych w dopuszczalnej temperaturze wytłaczania,

7) przyczepność do metali w funkcji temperatury.

Wszystkie te dane można wyznaczyć w warunkach laboratoryjnych. Dopuszczalną temperaturę wytłaczania należy wyznaczyć przy jednoczesnym ogrzewaniu masy i badaniu jej wrażliwości na tarcie. W ten sposób ustalona wrażliwość na tarcie w funkcji temperatury będzie najbardziej miarodajna do określenia dopuszczalnej temperatury wytłaczania.

Punkty od 2 do 5 najdokładniej dadzą się wyznaczyć na konsystometrze Hopplera, gdzie można określać lepkości od kilkuset do ponad 10^6 cP.

Substancjami lotnymi w wytłaczanej masie może być rozpuszczalnik, resztki monomeru użytego tworzywa, produkty zachodzących podczas wytłaczania reakcji (CO_2, H_2O) oraz resztki powietrza. Istnieje wiele sposobów odgazowywania wytłaczanej masy i wszystkie dają dobre wyniki [118], choć sam problem był początkowo bardzo złożony. Obecnie wszystkie rozwiązania opie-

rają się w przybliżeniu na następujących operacjach, które zachodzą w wytłaczarce: uplastycznienie masy, sprężenie (przez zastosowanie mniejszego przepływu), rozprężenie (większy przepływ), odprowadzenie gazów (pęcherzyki gazu poprzednio sprężone przy rozprężaniu rozrywają masę i gaz uchodzi do odprowadzenia, gdzie jeszcze dodatkowo może być podłączona pompa próżniowa), ponowne sprężenie i wytłoczenie.

Bardzo ważna jest przyczepność masy do metalu, z którego jest sporządzony ślimak i cylinder, czyli tzw. współczynnik tarcia. Dla większości mas współczynnik ten przy pewnej temperaturze osiąga maksimum. Przy przejściu do niższych temperatur masa staje się podobna do ciała stałego i trudniej się przyczepia, natomiast przy wyższych temperaturach przybiera ona własności cieczy i ślizga się po powierzchni metalu. Dlatego w tym wypadku chodzi o wyznaczenie przede wszystkim tej temperatury, przy której współczynnik tarcia przybiera wartość maksymalną. Znajomość współczynnika tarcia dla poszczególnych temperatur pozwala ustalić optymalny kąt pochylenia linii śrubowej ślimaka w poszczególnych strefach wytłaczarki. Te wszystkie dane dotyczące wytłaczanej masy oraz wynikające z nich żądane ciśnienie wytłaczania pozwalają ustalić wszystkie wymagania, jakie stawia się wytłaczarce.

Na podstawie podanych [118] licznych wykresów zależności poszczególnych parametrów ustala się wielkość ślimaka, głębokość jego kanału, system ogrzewania i chłodzenia, szybkość obrotów, wielkość potrzebnej mocy do obrotu ślimaka, kąt nachylenia linii śrubowej, rodzaj urządzenia odgazowującego itp. Należy jednak liczyć się z tym, że otrzymywane masy paliw, szczególnie złożonych, mają na ogół dość znaczny współczynnik lepkości. Np. gdy użyty składnik palny — lepiszcze jest w stanie syropowatym, to po wprowadzeniu ok. 80% nieorganicznej krystalicznej substancji utleniającej jego lepkość wzrasta nawet kilkaset razy. Lepkość ta może osiągać w poszczególnych wypadkach wielkość rzędu 10^{10} cP. Przy tak dużych lepkościach i przy wytłaczaniu profilów o dużych średnicach moce wytłaczarek muszą być bardzo duże. Duża lepkość wymaga również stosowania małych przelotów (wyżłobień) ślimaka, a to z kolei wpływa na zmniejszenie wydajności wytłaczarki. Dlatego obniżenie lepkości wytłaczanej masy dla technologii ładunków jest bardzo ważnym zagadnieniem.

W przypadku paliw złożonych poza odpowiednim dobraniem składników wydaje się możliwe obniżenie lepkości przez stosowanie nieco wyższych temperatur wytłaczania niż przy paliwach

koloidalnych, ponieważ te pierwsze zwykle mają wyższą temperaturę pobudzenia.

W niektórych masach wytłaczanych na wytłaczarkach ślimakowych stwierdzono [7] strukturową orientację przestrzenną gotowego paliwa, co wpływa na jego szybkość spalania; np. niektóre paliwa mają w kierunku wytłaczania o 15% większą szybkość spalania niż w kierunku prostopadłym.

3.3.3. Odlewanie

Najbardziej odpowiednią metodą formowania ładunków wydaje się odlewanie. Metoda ta nadaje się zarówno do paliw złożonych, jak i koloidalnych (o odpowiednio dobranej ilości plastyfikatora i składników niskotopliwych). W przypadku paliw złożonych produktem wyjściowym jako składnik palny jest zwykle monomer (ciecz) z substancją utleniającą (stała sproszkowana masa krystaliczna), które wymieszane ze sobą odlewa się do form, gdzie zachodzi polimeryzacja. Ładunek przyjmuje w ten sposób kształt formy odlewniczej. Przy tego rodzaju technologii spotykamy się z następującymi zagadnieniami: tworzenie zawiesin, sedymentacja, odpowietrzenie zawiesin itp. W dalszym ciągu monomer wraz z takimi dodatkami, jak plastyfikatory, katalizatory, aktywatory, regulatory polimeryzacji itp., jest nazywany cieczą, a substancja utleniająca z wszystkimi krystalicznymi dodatkami — ciałem stałym.

Ciało stałe dodawane do cieczy jest niejednorodne tak pod względem wielkości kryształów, jak również często pod względem ciężaru właściwego (mieszanina różnych substancji utleniających i inne dodatki nieorganiczne); dlatego w czasie od wymieszania kryształów z cieczą do chwili spolimeryzowania zawiesina kryształów ciała stałego opada. Podczas opadania mogą zajść następujące, niepożądane zjawiska:

1) na skutek różnicy w szybkości opadania rozdzielenia grubych kryształów na dnie od drobnych w górnej części formy,

2) na skutek ewentualnej różnicy ciężarów właściwych ciał stałych rozdzielenie substancji o większej gęstości od substancji o małej gęstości,

3) w procesie tworzenia się osadu następuje większe zagęszczenie osadu na dnie formy i mniejsze w górnej części formy.

Te niepożądane zjawiska mogą być częściowo lub całkowicie usunięte przy znajomości praw, które nimi rządzą.

Zjawisko opadania ciała stałego w cieczy może być dwojakiego rodzaju. W pierwszym przypadku, gdy opadające bryły nie oddziałują na siebie, a więc zagęszczenie fazy stałej jest małe, wówczas możemy rozpatrywać opadanie poszczególnego kryształu pod działaniem sił ciężkości. W drugim przypadku, gdy zagęszczenie fazy jest tak duże, że ruch cieczy wokół kryształu wpływa na opadanie drugiego kryształu, wówczas następuje opadanie całego poziomu zawiesiny, nad którym pozostaje klarowna ciecz. Tego rodzaju opadanie nazywa się sedymentacją. W technologii stałych paliw rakietowych mamy możliwość spotykania się z obydwoma rodzajami opadania i dlatego należy rozpatrzeć bardziej szczegółowo i swobodne opadanie ciał stałych w cieczy, i sedymentację.

Opadanie kryształów ciała stałego w cieczy pod wpływem sił ciężkości zależy m.in. od lepkości cieczy, od wymiaru i kształtu kryształów, od ciężaru właściwego ciała stałego, od napięcia międzyfazowego między ciałem stałym a cieczą itp. Dla uproszczenia rozpatrzmy opadanie ciał stałych kształtu kulistego. Szybkość opadania w początkowym okresie jest jednostajnie opóźniona i dopiero po pewnym czasie, gdy siła ciężkości kryształu będzie równoważona siłą oporu ośrodka, ciało zacznie opadać ze stałą szybkością. Praktycznie ten jednostajny ruch bardzo szybko zostaje osiągnięty i dlatego jest on istotny w zjawisku opadania.

Jeżeli pewna bryła kulista o średnicy d i ciężarze właściwym γ_* opada w cieczy o ciężarze właściwym γ, to siła ciężkości W będzie

$$W = \frac{\pi d^3}{6}(\gamma_* - \gamma) \tag{3.11}$$

Opór cieczy przy swobodnym opadaniu kuli można przedstawić wzorem

$$R = \lambda \frac{\pi d^2}{4} \frac{U^2}{2g} \gamma \tag{3.12}$$

gdzie: λ — współczynnik oporu,
$\pi d^2/4$ — pole profilu bryły,
U — prędkość opadania.

Przy opadaniu ustalonym siła ciężkości jest równoważona oporami, $W = R$, skąd wynika zależność

$$\lambda = \frac{4}{3} \frac{d(\gamma_* - \gamma) g}{U^2 \gamma} \tag{3.13}$$

Ponieważ λ jest funkcją Re (liczba Reynoldsa), więc po obu stronach równania występuje zarówno prędkość U, jak i śred-

nica d. Zależność ta nie jest dogodna do obliczenia prędkości opadania danych brył ani do obliczenia średnicy brył opadających z daną prędkością. Wiadomo, że dla różnych zakresów liczby Reynoldsa obowiązuje inna matematyczna zależność λ od Re. Zakres liczby Re i opis zjawisk dla tych zakresów zestawiono w tabl. 3.3.

Tablica 3.3

Zestawienie praw rządzących opadaniem ciała stałego w cieczy

Lp.	Zakres liczby Re	Zależność λ od Re dla kuli	Nazwa obowiązującego prawa	Opis zjawiska	Zależność λ od Re dla ciał niekulistych
1	$Re < 10^{-4}$	—	—	Rozdrobnienie jest tak małe, że opadanie jest zakłócane przez ruchy Browna	—
2	$10^{-4} < Re < 2$	$\lambda = \frac{24}{Re}$	prawo Stokesa	Przepływ cieczy wokół kuli ma charakter laminarny. Dużą rolę odgrywa lepkość	$\lambda = \frac{24}{Re^{0,843}} \cdot \frac{1}{\lg \frac{\Psi}{0,065}}$
3	$2 < Re < 500$	$\lambda = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$	prawo Allena	Opór w mniejszym stopniu zależy od lepkości. Ruch przejściowy od laminarnego do burzliwego	*
4	$500 < Re < 2 \cdot 10^{5}$	$\lambda = 0,44$	prawo Newtona	Przepływ cieczy wokół kuli ma charakter burzliwy	$\lambda = 5,31 - 4,88\Psi$

* Zależność λ od Ψ — patrz Kalendarz Chemiczny t. II — 1 str. 721. PWT, Warszawa 1955.

Przy obliczeniu prędkości opadania obie strony równania (3.13) najlepiej pomnożyć przez Re^2 (przy czym prawą stronę przez rozwiniętą wartość Re); otrzymujemy wtedy

$$\lambda \, Re^2 = \frac{4 \, d^3 \, (\gamma_s - \gamma) \, \gamma}{3 \, \mu^2 \, g} \tag{3.14}$$

Obliczając prawą stronę równania mamy wartość iloczynu $\lambda \cdot Re^2$. Z wartości λ w zależności od Re (tabl. 3.4) możemy obliczyć wartość $\lambda \cdot Re^2$ w zależności od Re.

Znając konkretną wartość tego iloczynu znajdujemy odpowiednią liczbę Reynoldsa, a stąd przy znanej średnicy kuli określa się prędkość jej opadania.

Do określenia średnicy kuli o znanej szybkości opadania najwygodniej jest równanie (3.13) podzielić przez Re (przy czym prawą stronę przez postać rozwiniętą Re)

$$\frac{\lambda}{Re} = \frac{4}{3} \frac{g^2 \mu (\gamma_s - \gamma)}{\gamma^2 U^3} \tag{3.15}$$

Wartości liczby Reynoldsa i podane dla tych wartości zależności współczynnika oporu od liczby Reynoldsa są na krańcach poszczególnych zakresów przybliżone. W niektórych źródłach wartości te mogą być nieco inne, niemniej, pamiętając o zmniejszeniu dokładności obliczeń, w miarę zbliżania się do krańca danego zakresu, przytoczone zależności dla λ można stosować. Krańce zakresów zmieniają się również wraz ze zmianą sferyczności krzyształów, dlatego wzory podane w ostatniej rubryce dla brył o małej sferyczności nie są słuszne dla krańcowych wartości zakresów liczby Re.

Po obliczaniu prawej strony równania (3.15) mamy wartość ilorazu λ/Re. Z tabl. 3.4 można wyliczyć zależność wartości tego ilorazu, od wartości Re, z której oblicza się średnice bryły przy znanej szybkości opadania. W tym celu najwygodniej sporządzić podobną tablicę zależności ilorazu λ/Re od liczby Reynoldsa.

Tablica 3.4

Współczynnik oporu podczas ruchu koli w cieczy dla różnych Re

Re	λ	Re	λ	Re	λ	Re	λ
0,1	240	10	4,1	700	0,50	$5 \cdot 10^4$	0,49
0,3	80	20	2,55	1000	0,46	$7 \cdot 10^4$	0,50
0,5	49.5	30	2,00	2000	0,42	$1 \cdot 10^5$	0,48
0.7	36,5	50	1,50	3000	0,40	$2 \cdot 10^5$	0,42
1,0	26,5	70	1,27	5000	0,385	$3 \cdot 10^5$	0,20
2,0	14,4	100	1,07	7000	0.39	$4 \cdot 10^5$	0,084
3,0	10,4	200	0,77	10000	0,405	$6 \cdot 10^5$	0,10
5,0	6,9	300	0,65	20000	0,45	$1 \cdot 10^6$	0,13
7,0	5,4	500	0,55	30000	0,47	$3 \cdot 10^6$	0,20

W przypadku brył niekulistych wprowadza się dodatkowo pojęcie sferyczności ψ i pojęcie średnicy zastępczej d_z.

Sferyczność ψ jest to stosunek powierzchni kuli o tej samej objętości co bryła do powierzchni bryły. Sferyczność ciała krystalicznego łatwo wyznaczyć przy założeniu, że ciało to dzięki regularności siatki krystalicznej rozdrabnia się na właściwe mu kryształy.

Średnica zastępcza d_z jest to średnica kuli o objętości równej objętości bryły niekulistej. Współczynnik oporu w przypadku brył niekulistych zależy nie tylko od liczby Re, ale i od sferyczności ψ, co dla poszczególnych zakresów liczby Re przedstawiono w tablicy 3.3.

Wprowadzenie średnicy zastępczej d_z i sferyczności ψ można stosować tylko dla brył izometrycznych, tzn. takich, które mają wszystkie trzy osie współmierne; nie można stosować dla długich igieł i cienkich płatków.

W technologii stałych paliw rakietowych można jednak spotkać bryły nieizometryczne, np. często stosowany do paliw złożonych metaliczny glin i magnes występują w postaci cienkich płatków.

Już orientacyjne obliczenia wskazują, że przy stosowanych w technologii stałych paliw złożonych rozdrobnieniach substancji utleniającej (do 200 mikronów), przy dość znacznych lepkościach cieczy (100 i więcej cP) oraz przy ciężarach właściwych składników krystalicznych (od 1 do 3 g/cm^3) opadanie zachodzi głównię w sposób laminarny. Z tych danych możemy w przybliżeniu określić, według jakiego prawa zachodzi opadanie. W tym wypadku, gdy wiemy, że do danej zawiesiny możemy stosować dane prawo, wtedy obliczenie średnicy cząstek przy danej prędkości lub prędkości opadania przy danej średnicy upraszcza się. W równaniach (3.14) i (3.15) wstawiamy wówczas wartość λ z tabl. 3.4, i następnie wstawiając rozwiniętą postać Re obliczamy U lub d. Dla każdego zakresu liczby Re można więc podać wzór na U i d. Gdy Re $< 10^{-4}$, to ciało stałe praktycznie jest zawieszone w cieczy i cząsteczki podlegające temu zakresowi są porywane przez większe, opadające wg praw Stokesa, Allena lub Newtona.

Dla kul stosujących się do prawa Stokesa otrzymamy prędkość opadania

$$U = \frac{d^2 (\gamma_s - \gamma)}{18 \mu} \tag{3.16}$$

Łatwo stąd znajdziemy maksymalne średnice kul, dla których można stosować to równanie. Z tabl. 3.3 widzimy, że warunkiem stosowalności prawa Stokesa jest Re < 2. Po podstawieniu w tej

nierówności rozwiniętej postaci Re, a następnie po podstawieniu wyrażenia (3.16) zamiast U otrzymamy

$$d < \sqrt[3]{\frac{36\,\mu^2 g}{\gamma(\gamma_s - \gamma)}} \tag{3.17}$$

Znając więc ciężar właściwy i lepkość cieczy oraz ciężar właściwy kuli możemy obliczyć prawą stronę ostatniej nierówności. Jeżeli dana średnica jest mniejsza od tej wartości, wtedy do opadania kuli można zastosować prawo Stokesa.

Dla izometrycznych brył niekulistych w analogiczny sposób można wyprowadzić prędkość opadania w zakresie stosowalności prawa Stokesa oraz maksymalne średnice zastępcze

$$U = \frac{K_s d_z (\gamma_s - \gamma)}{18\,\mu} \tag{3.18}$$

$$d_z < \sqrt[3]{0{,}9\frac{\mu^2 g}{K_s \gamma(\gamma_s - \gamma)}} \tag{3.19}$$

gdzie $K_s = 0{,}843\ \lg(\psi/0{,}065)$.

W celu znalezienia wzoru na d_z wychodzi się z warunku Re < 0,05, ponieważ dla brył niekulistych zakres stosowania prawa Stokesa zmienia się ze zmianą sferyczności i dopiero przy tym warunku prawo jest słuszne dla wszystkich kształtów.

W podobny sposób w przypadku stosowania prawa Allena określa się prędkość opadania i granicę średnic kul, dla których można stosować to prawo

$$U = \frac{0{,}153\, d^{1{,}14} (\gamma_s - \gamma)^{0{,}71}}{(\gamma/g)^{0{,}29}\, \mu^{0{,}43}} \tag{3.20}$$

$$1{,}93\sqrt[3]{\frac{\mu^2 g}{\gamma(\gamma_s - \gamma)}} < d < 69\sqrt[3]{\frac{\mu^2 g}{\gamma(\gamma_s - \gamma)}} \tag{3.21}$$

Dla brył niekulistych prawo Allena nie jest słuszne (zależność λ od Re i ψ nie ma matematycznego ujęcia). Dlatego w zakresie 2 < Re < 500 szybkość opadania oblicza się metodą prób i błędów z równania (3.13). Zakłada się prędkość opadania bryły o danej sferyczności i na tej podstawie oblicza się Re. Z wielkości Re i ψ odszukujemy (patrz odnośnik w tabl. 3.3) wartość współczynnika oporu λ i z równania (3.13) obliczamy U. Gdy wartość obliczona nie zgadza się z założoną, wtedy robi się w podobny sposób następne przybliżenie.

Jak już wspomniano, przy technologii stałych paliw rakietowych mamy do czynienia z ruchem laminarnym ciała stałego w cieczy, wobec czego rozpatrywanie opadania wg prawa Newtona jest zbędne. Rozpatrzmy następujący przykład.

W celu ustalenia praw opadania nadchloranu amonu w nieutwardzonej żywicy zbadano doświadczalnie swobodne opadanie pojedynczego kryształu o masie 0,0010 g. Gęstość NH_4ClO_4 wynosi 1,95 g/cm³, a oznaczona prędkość opadania 0,005 m/sek (założona). Określić sferyczność kryształu NH_4ClO_4 (zakładając, że na skutek budowy krystalicznej i sposobu mielenia ziarna mają kształt podobny) oraz określić szybkość opadania dla kilku mniejszych wielkości ziarn stosowanych w praktyce. (Podane i obliczone wielkości nie nadają się do wykorzystania do konkretnych układów, lecz wskazują tylko na sposób obliczania). Mając ciężar badanego ziarna 0,001 g oraz gęstość 1,95 g/cm³ obliczamy jego objętość

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{0{,}001}{1{,}95} = 0{,}00055 \text{ cm}^3$$

Pozwala to ustalić średnicę zastępczą d_z tego ziarna, czyli średnicę kuli o tej samej objętości

$$d_z = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 0{,}00055}{3{,}14}} = 0{,}101 \text{ cm} = 1 \cdot 10^{-3}\text{m}$$

Gdy mamy prędkość opadania tych ziaren $U = 0{,}005$ m/sek, ciężar właściwy nieutwardzonej żywicy 1000 kG/m³, jej lepkość $\mu = 100$ cP, a więc $\mu g = 0{,}10$ kG/m · sek (lepkość wyraża się w jednostkach technicznych $1 \text{ cP} = \frac{10^{-3}}{9{,}81}$ kG · sek/m²). Stąd liczbę Reynoldsa dla tego opadania określimy następująco:

$$\text{Re} = \frac{Ud\gamma}{\mu g} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}\ 10^{+3}}{0{,}1}$$

$$\text{Re} = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$$

Przy tak małej liczbie Reynoldsa opadanie odbywa się wg prawa Stokesa, a współczynnik oporów wyniesie

$$\lambda = \frac{24}{\text{Re}\ 0{,}843 \lg \frac{\varphi}{0{,}065}}$$

Sferyczność cząstek obliczamy ze wzoru na prędkość opadania dla prawa Stokesa

$$U = \frac{K_s \cdot d_z^2 (\gamma_s - \gamma)}{18 \mu}$$

$$K_s = \frac{18 U \mu}{d_z^2 (\gamma_s - \gamma)} = \frac{18 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}}{10^{-6} \cdot 950 \cdot 9{,}81} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{9{,}32 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_s = 0{,}9656$$

$$K_s = 0{,}843 \lg (\psi/0{,}065) = 0{,}9656$$
$$\lg (\psi/0{,}065) = 1{,}1455$$
$$(\psi/0{,}065) = 13{,}98$$
$$\psi = 0{,}9087 \approx 0{,}9$$

Przy pomocy sferyczności możemy określić współczynniki oporów dla całego zakresu liczby Reynoldsa.

W przypadku prawa Stokesa korzystamy z zależności

$$\lambda = \frac{24}{0{,}843 \lg (\psi/0{,}065) \mathrm{Re}} = \frac{25}{\mathrm{Re}}$$

Gdy chcemy obliczać średnice dla poszczególnych liczb Reynoldsa w zakresie prawa Stokesa, wygodniej jest od razu obliczyć iloczyn

$$\lambda \mathrm{Re}^2 = 25 \mathrm{Re}$$

którego wartości podano w poniższym zestawieniu

Re	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
$\lambda \mathrm{Re}^2$	0,1	0,025	0,02	0,005	0,0025
d [mm]	0,43	0,278	0,251	0,16	0,127
U [mm/sek]	0,93	0,36	0,318	0,125	0,08

Z równania

$$\lambda \mathrm{Re}^2 = \frac{4}{3} \frac{d^3 (\gamma_s - \gamma) \gamma}{\mu^2 g}$$

obliczamy d w funkcji $\lambda \mathrm{Re}^2$

$$d = \sqrt[3]{\frac{3\mu^2 g}{4(\gamma_s - \gamma)\gamma} \lambda \mathrm{Re}^2}$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 9{,}81 \cdot 950 \cdot 10^3} \lambda \mathrm{Re}^2}$$

$$d = \sqrt[3]{8{,}05 \cdot 10^{-10} \lambda \mathrm{Re}^2}$$

Z równania tego obliczamy średnice dla poszczególnych wartości iloczynu $\lambda \cdot \mathrm{Re}^2$, co podane jest w zestawieniu. Z wielkości tych wynika, że w warunkach stosowanego rozdrobnienia nadchloranu opadanie zachodzi albo w ramach prawa Stokesa, albo, przy drobniejszych kryształach, kryształy praktycznie zawieszają się w żywicy.

Znając wartość Re i d na podstawie definicji liczby Reynoldsa możemy obliczyć prędkość opadania poszczególnych ziaren

$$U = \frac{\mathrm{Re}\,\mu\, g}{d\gamma} = \frac{\mathrm{Re}}{d} 10^{-4}$$

Wyniki obliczeń dla kilku wielkości ziaren podano w zestawieniu. Wielkości obliczone dla jednego rodzaju kryształów mogą posłużyć do określenia wielkości kryształów innej substancji, aby osiągnąć jednakową szybkość opadania.

Na tym przykładzie widzimy, że w wypadku stosowanych rozdrobnień utleniających substancji, lepkości nieutwardzonych żywic i istniejących ciężarów właściwych stosowanych substancji opadanie zachodzi albo w sposób laminarny (prawo Stokesa), albo substancja stała jest praktycznie zawieszona w cieczy. Stąd wynika, że nie ma dużego niebezpieczeństwa rozdzielenia małych kryształów substancji utleniającej od dużych, ponieważ duże kryształy opadając będą porywać małe, które same nie opadają.

Z przykładu tego również wynikł sposób zapobieżenia rozdzielaniu się kryształów o różnych ciężarach właściwych, a mianowicie: przez większe rozdrobnienie substancji o większym ciężarze właściwym i mniejsze o mniejszym ciężarze właściwym można osiągnąć jednakową szybkość opadania.

Jak już wspomniano, dotychczas rozpatrywaliśmy swobodne opadanie ciała stałego w cieczy, tzn. takiego opadania, gdy ruch jednego kryształu nie zakłóca ruchu opadania innego.

W praktyce sporządzania stałych paliw rakietowych często chodzi o upakowanie maksymalnej ilości substancji utleniającej

(do 80%) w stosunku do lepiszcza. W tych wypadkach mamy opadanie nieswobodne. Opadanie wówczas następuje w zasadzie w całej masie, zachodzi tzw. sedymentacja osadu, tzn. opadanie powierzchni osadu, nad którą formuje się warstwa klarownej cieczy. Jeżeli zawiesina jest dostatecznie rozcieńczona, wówczas zaraz po wymieszaniu tworzy się faza gęsta, faza rzadka i na górze faza klarownej cieczy. Faza rzadka do końca sedymentacji zachowuje stałe stężenie fazy stałej, a jej wielkość stopniowo zmniejsza się na rzecz fazy gęstej i fazy czystej cieczy. Faza gęsta z czasem „wchłonie" całą fazę rzadką i pozostanie tylko faza cieczy i faza gęstej zawiesiny. Faza gęsta od chwili utworzenia się ciągle zwiększa swoją gęstość i jej powierzchnia po zniknięciu fazy rzadkiej ruchem jednostajnie opóźnionym opada aż do osiągnięcia maksymalnego zagęszczenia. W wypadku bardzo stężonych zawiesin od początku do końca sedymentacji istnieje tylko faza gęsta, której powierzchnia powoli opada.

Tę szybkość opadania można przedstawić następująco:

$$U = U_s f(\varepsilon)$$

gdzie: U_s — prędkość swobodnego opadania pojedynczego ziarna osadu wg prawa Stokesa.

$f(\varepsilon)$ — funkcja empiryczna porowatości osadu (porowatość jest to ułamek objętości wolnej przestrzeni między ziarnami osadu).

Dla osadów mało zagęszczonych

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^2 \cdot 10^{-1,82(1-\varepsilon)}$$

gdzie: $\varepsilon = \frac{V_c}{V_c + V_s}$; V_c i V_s — odpowiednio objętość cieczy i objętość ciała stałego.

Dla osadów bardziej zagęszczonych, mianowicie przy $\varepsilon \leqslant 0,7$, funkcję tę możemy przedstawić równaniem prostszym:

$$f(\varepsilon) = 0,123 \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}$$

W technologii stałych paliw rakietowych słuszniejsze wydaje się drugie równanie, gdyż tu mamy bardziej stężone zawiesiny.

Jak wiemy z poprzednich rozważań

$$U_s = \frac{1}{18} \frac{d^2 (\gamma_s - \gamma)}{\mu}$$

w przypadku kul, a w przypadku brył sferycznych

$$U_s = \frac{K_s d^2 (\gamma_s - \gamma)}{18 \mu}$$

Wobec tego szybkość sedymentacji dla kul i dla brył sferycznych można wyznaczyć z następujących wzorów:

$$U = \frac{d^2 (\gamma_s - \gamma)}{18 \mu} 0,123 \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}$$

$$U = \frac{K_s d^2 (\gamma_s - \gamma)}{18 \mu} 0,123 \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}$$

Gdy przyjmiemy szybkość swobodnego opadania za znaną, wówczas szybkość sedymentacji będzie tylko funkcją porowatości ε. Na początku sedymentacji porowatość osadu może być łatwo obliczona, a w miarę upływu czasu porowatość osadu maleje i może być wyrażona jako funkcja poziomu osadu w postaci prostego wyrażenia. Wyprowadzona w ten sposób zależność szybkości od wysokości może posłużyć do obliczenia czasu opadania aż do całkowitego opadnięcia lub wysokości słupka całkowicie opadniętego osadu. Liczne przykłady tych obliczeń można znaleźć w krajowej literaturze [35].

Znajomość czasu do całkowitego opadnięcia osadu jest potrzebna po to, aby móc ustalić czas, po którym lepiszcze będące z początku w stanie ciekłym można utwardzić (ilość katalizatora). Otrzymany w toku sedymentacji osad jest zwykle na dnie naczynia najbardziej zagęszczony, a w górnej części najbardziej rozrzedzony. Ten rozkład gęstości nie jest jednak wprost proporcjonalny do wysokości. W przeważającej części, poczynając od dna do górnej części słupka, gęstość całkowicie opadniętego osadu zmienia się nieznacznie. Tylko na pewnej głębokości, przy górnej powierzchni, jest wyraźne zmniejszenie stężenia fazy stałej. Dlatego często w praktyce sporządzania ładunków paliwa stałego stosuje się obcinanie górnej części ładunku jako wyraźnie różniącego się pod względem gęstości od pozostałej części. W ten sposób otrzymuje się ładunki o dostatecznej jednorodności (różnic w gęstości niekiedy nie daje się stwierdzić).

Ważnym zagadnieniem przy technologii otrzymywania ładunków odlewanych jest pozbycie się pęcherzyków gazu (powietrza) z odlanej masy. Szkodliwość zawartych pęcherzyków powietrza polega na zmniejszeniu wytrzymałości mechanicznej ładunku, niepożądanym, często nierównomiernym wzroście szybkości spalania, oraz zmniejszeniu gęstości ładowania silnika. Powietrza

w odlewanych ładunkach możemy uniknąć przez umiejętne sporządzanie zawiesiny ciała stałego w cieczy, przez odpowiednio ostrożne mieszanie zawiesiny, przez stosowanie próżni przy odlewaniu itp.

Przy sporządzaniu mieszaniny ciała stałego z cieczą należy przed zanurzeniem odpowiednio zwilżyć go tą cieczą i wówczas ilość porywanych pęcherzyków zmniejsza się. Następnie przez powolne (nie „burzliwe") mieszanie, zawieszone nieliczne pęcherzyki zostaną wyprowadzone tak, że odlany ładunek niekiedy jest dostatecznie dobry bez próżniowego odpowietrzania.

Próżniowe odpowietrzanie jest niewygodne z powodu podniesienia kosztów produkcji ładunków i nie nadaje się do składów, które zawierają niskowrzące substancje ciekłe obok wysokowrzących. W tym wypadku w procesie odpowietrzania próżniowego zmienia się skład lepiszcza.

Odpowietrzenie próżniowe jest trudne, gdy mamy do odpowietrzania grubą warstwę zawiesiny. Dlatego często celowe jest zastosowanie odpowietrzania próżniowego przy urządzeniu zalewającym masę; odpowietrzanie zachodzi wtedy bezpośrednio w lejącym się strumieniu i w kolejnych cienkich odlanych warstwach.

Jak widzimy, z technologią stałych paliw rakietowych wiąże się cały szereg bardzo różnorodnych zagadnień, które należy opracowywać w różnym wzajemnym układzie. Gotowych technologii z tej dziedziny jeszcze nie ma, a powyższe uwagi tylko ogólnie wskazują, z jakimi zagadnieniami można się spotkać.

Wszystkie dane w literaturze wskazują, że najbardziej rozpowszechnioną metodą technologiczną stałych paliw rakietowych jesl odlewanie. Dlatego i w tej pracy metoda ta jest najszerzej potraktowana.

Z dodatkowych problemów, które wiążą się z tą metodą, należy jeszcze wymienić problem rozdrabniania utleniacza. Rozdrobnienie to musi być ściśle określone w celu osiągnięcia określonej szybkości spalania i odpowiedniej płynności masy. Płynność masy przed utwardzeniem można osiągnąć nie tylko stosując składnik palny — lepiszcze o małej lepkości, ale również przez zastosowanie odpowiedniego rozłożenia rozmiarów cząstek stałych Zamiast kryształów jednego wymiaru używa się pewne kompleksy wymiarów cząstek. Pozwala to wypełnić wszystkie luki między dużymi kryształami przy pomocy drobnych kryształów. Niekiedy tzw. lejność masy poprawia się po zastosowaniu odpowiednich plastyfikatorów lub substancji powierzchniowo czynnych. Utleniacz zmieszany z lepiszczem (ciekłą substancją palną) jest

gotowy do odlania do odpowiedniej formy, gdzie zachodzi utwardzenie masy. Utwardzenie może zachodzić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej i polega na polimeryzacji lub wulkanizacji lepiszcza — substancji palnej. Przed utwardzeniem umieszcza się w ładunku odpowiedni rdzeń, jeżeli ma to być ładunek z kanałem wewnętrznym. Ten rdzeń wyjmuje się po utwardzeniu ładunku: w celu ułatwienia wyjęcia powleka się go odpowiednią warstewką substancji (teflon, wosk itp.) oraz robi się odpowiednią stożkowatość rdzenia.

W chwili obecnej produkcja złożonych paliw rakietowych jest wyłącznie periodyczna. Dlatego i balistyczne charakterystyki tych paliw w pewnym stopniu są zmienne w zależności od partii. Wadę tę można byłoby usunąć jedynie przez wprowadzenie produkcji ciągłej [7].

4. ZJAWISKA MIĘDZYFAZOWE (POWIERZCHNIOWE)

Ostatnio przywiązuje się dużą wagę do zagadnienia środków powierzchniowo czynnych stosowanych przy produkcji paliw rakietowych.

Środki te zwiększają nie tylko możliwość „upakowania" większych ilości substancji dyspergowanej (zwłaszcza utleniacza) w tej samej ilości składnika palnego, ale i trwałość utworzonej dyspersji, a także stabilność paliwa oddzielając warstwą monomolekularną utleniacz od składnika palnego.

Ciałami powierzchniowo czynnymi są substancje obniżające napięcie powierzchniowe na granicy dwóch faz.

Większość substancji powierzchniowo czynnych ma liniową budowę cząsteczek, których długość znacznie przekracza przekrój poprzeczny. Cząsteczki tych substancji mają dwa elementy — grupę filową i grupę fobową i ustawiają się zawsze prostopadle do powierzchni rozdzielającej fazy. Cząsteczka taka może też zawierać więcej grup, lecz wszystkie te grupy muszą być umieszczone po jednej stronie, aby zachować polarność cząsteczki. Np. grupy hydrofilowe to: —COOMe, —SO_3Me, —O—SO_3Me, hydrofobowe — to łańcuchy węglowodorowe, najlepiej o 12 do 18 atomach węgla w prostym łańcuchu.

Ciała powierzchniowo czynne dysocjujące elektrolitycznie nazywa się jonotwórczymi lub jonowymi, a niedysocjujące — niejonowymi. Do pierwszych będą należały substancje organiczne, np. z grupą —COOMe, do drugich z —OH.

Substancje jonotwórcze dzieli się na czynne:

a) anionowo,

b) kationowo.

Jeśli fobowy łańcuch zawiera anion, to jest to substancja powierzchniowo czynna anionowo, np. $C_{17}H_{35}COO^-$.

Kationowo będzie czynna substancja zawierająca w łańcuchu fobowym kation, np. RNH_3^+.

Znane są również ciała amfolityczne. Mają one dwie grupy filowe — jedną anionotwórczą, a drugą kationotwórczą, np. kwas cetyloaminooctowy $C_{16}H_{33}NH.CH_2COOH \rightleftarrows C_{16}H_{33}NH_2^+.CH_2COO^-$.

4.1. Napięcie powierzchniowe i międzyfazowe

Na granicy dwóch faz istnieje warstwa powierzchniowa o bardzo małej grubości, lecz różniąca się właściwościami od tych dwóch wspomnianych faz. Warstwa ta jest wynikiem niezrównoważenia się sił Van der Waalsa działających na cząsteczki znajdujące się na powierzchni lub tuż pod powierzchnią, podczas gdy siły te działające na cząsteczki wewnątrz substancji równoważą się.

Ponieważ działanie sił Van der Waalsa jest odwrotnie proporcjonalne do siódmej potęgi odległości między cząsteczkami, zasięg tych sił praktycznie nie przekracza dwukrotnej średnicy cząsteczek. A zatem warstwa powierzchniowa składa się najwyżej z dwóch warstw jednocząsteczkowych.

W gazach, wobec dużych odległości między cząsteczkami, działanie sił Van der Waalsa jest znikome. Siły te między cząsteczkami gazu i cieczy w warstwie powierzchniowej są również niewielkie i mogą być pominięte.

Siły działające na cząsteczki warstwy powierzchniowej dążą do wciągnięcia tych cząsteczek w głąb cieczy. Warstwa powierzchniowa wywiera więc pewne ciśnienie na ciecz. Przy małych ilościach cieczy, gdy siła ciężkości jest porównywalna z siłami powierzchniowymi, można dostrzec, że każda ciecz dąży do zajęcia najmniejszej objętości przybierając formę kulistą.

Warstwa powierzchniowa ma więc pewien zasób energii. Praca potrzebna do zwiększenia powierzchni o jednostkę (np. 1 cm²) jest tzw. energią powierzchniową σ. Cała energia zawarta w danej powierzchni nazywa się energią swobodną powierzchni

$$\sigma = \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{v,T}$$

gdzie: ∂f — przyrost energii swobodnej,

∂q — przyrost powierzchni.

Energię powierzchniową zastępuje się często hipotetycznym pojęciem napięcia powierzchniowego. Określa się je jako siłę działającą stycznie do powierzchni na odcinek o jednostkowej długości, o wektorze prostopadłym do tego odcinka. Oczywiście

na powierzchni nie występują siły do niej styczne. Jest to tylko pojęcie matematyczne wynikające stąd, że i napięcie powierzchniowe, wyrażane w dyn/cm, i energia powierzchniowa, wyrażona w erg/cm^2, mają ten sam wymiar $m \cdot t^{-2}$.

$$\frac{\text{dyna}}{\text{cm}} = \frac{\text{g}}{\text{sek}^2} \; [m \cdot t^{-2}] \qquad \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{g}}{\text{sek}^2} \; [m \cdot t^{-2}]$$

Napięcia powierzchniowe większości cieczy (tabl. 4.1) nie przekraczają najczęściej 50 dyn/cm. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się napięcie powierzchniowe i w temperaturze krytycznej $\sigma = 0$.

Tablica 4.1

Napięcie powierzchniowe różnych cieczy w 20°C

Związek	σ [$dyn \cdot cm^{-1}$]	Związek	σ [$dyn \cdot cm^{-1}$]
Aceton	23,70	Nitrobenzen	43,9
Benzen	28,88	Nitroetan	32,2
Chloroform	27,1	Nitrometan	36,82
Eter etylowy	17,01	Styren	32,14
Gliceryna	63,4	Toluen	28,5
Glikol etylenowy	47,7	Woda	72,8

Napięcie międzyfazowe

Jeśli siły przyciągania między cząsteczkami dwóch substancji są większe niż siły między cząsteczkami poszczególnych substancji, to ciała te mieszają się ze sobą tworząc roztwory i nie dają odrębnych faz. Jeśli natomiast siły przyciągania między cząsteczkami każdej substancji z osobna są większe od przyciągania między cząsteczkami tych dwóch substancji, to wystąpi wtedy granica faz, a także napięcie międzyfazowe $\sigma_{1,2}$ (między fazą 1 i 2).

Napięcie międzyfazowe jest zawsze mniejsze od napięcia powierzchniowego substancji o większym napięciu o wartość siły przyciągania między obu substancjami. Dla cieczy najczęściej jest spełniona reguła Antonowa

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2$$

jeśli ciecze te są wzajemnie wysycone.

Rozdzielenie obu cieczy wymaga pracy. Praca ta na 1 cm² powierzchni zwana jest pracą przylegania lub adhezji. Określa ją równanie Dupré

$$A_{ad} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \tag{4.1}$$

Jeśli $\sigma_{1,2} = 0$, to dla cieczy jednorodnej

$$\sigma_1 = \sigma_2 \quad \text{i} \quad A_{koh} = 2\sigma_1$$

Jest to tzw. *praca kohezji*, czyli spójności cieczy.

Także ciała stałe mają napięcie powierzchniowe, lecz ze względu na unieruchomienie cząsteczek w siatce krystalograficznej nie można go mierzyć bezpośrednio pracą zwiększenia powierzchni. Dlatego stosuje się metody pośrednie, niezbyt jednak pewne.

Napięcie międzyfazowe występuje również między ciałem stałym a cieczą. Doświadczenia wykazują, że napięcia powierzchniowe ciał stałych są dużo wyższe niż cieczy (tabl. 4.2).

Tablica 4.2

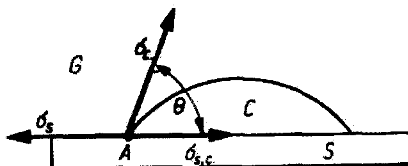
Napięcie międzyfazowe pomiędzy wodą a cieczami organicznymi oraz substancjami stałymi

Substancja	$\sigma_{1,2}$ [dyn · cm^{-1}]	Substancja	$\sigma_{1,2}$ [dyn · cm^{-1}]
Benzen	35	PbO_2	1800
Chloroform	32,8	CaF_2	2500
Eter etylowy	10,7	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1050
Nitrobenzen	25,66	PbF_2	900
Styren	35,48	PbJ_2	130

Napięcia powierzchniowe związków nieorganicznych powyżej t.t.

Związek	t. [°C]	σ [dyn · cm^{-1}]	Związek	t. [°C]	σ [dyn · cm^{-1}]
$K_2Cr_2O_7$	420	170.1	$NaNO_3$	322	119,7
KNO_3	380	110.4	$LiNO_3$	359	111,5

Działanie środków powierzchniowo czynnych występuje często na granicy trzech faz: ciało stałe—ciecz—gaz, ciało stałe—ciecz—ciecz, gaz—ciecz—ciecz



Rys. 4.1. Równowaga trzech faz:
G — gazowej, C — cieczy, S — ciała stałego

Na rys. 4.1 pokazano w równowadze ciało stałe, kroplę cieczy i gaz. Wszystkie trzy fazy spotykają się w punkcie A. Ponieważ zachowana jest równowaga, wynika stąd, że wypadkowa sił σ_c, σ_s i $\sigma_{s,c}$ musi być równa zeru, czyli

$$\sigma_s = \sigma_{s,c} + \sigma_c \cos \Theta$$

Praca adhezji ciecz-ciało stałe — zgodnie z równaniem (4.1)

$$A_{ad} = \sigma_c + \sigma_s - \sigma_{s,c}$$

$$A_{ad} = \sigma_c (1 + \cos \Theta)$$

Do zmierzenia kąta Θ niepotrzebna jest więc znajomość σ_s (czyli nie dającego się zmierzyć napięcia powierzchniowego ciała stałego) w celu oznaczenia pracy adhezji; kąt Θ zwany jest kątem granicznym.

Jeżeli $\sphericalangle \Theta = 0$, wtedy $A_{ad} \geqslant 2\sigma_c$ i zwilżanie jest zupełne, ciało stałe przyciąga ciecz z siłą co najmniej równą sile przyciągania między cząsteczkami samej cieczy; ciecz rozlewa się cienką błonką po powierzchni ciała stałego.

Jeśli $0° < \sphericalangle \Theta < 90°$, wtedy zwilżanie jest dobre, a gdy $90° < \sphericalangle \Theta < 180°$ zwilżanie jest złe. Nie zdarza się natomiast, aby $\sphericalangle \Theta = 180°$.

Gdy $A_{ad} > 2\sigma_1$, czyli $A_{ad} > A_{koh}$, tzn. w przypadku gdy cząsteczki cieczy przyciągają się mocniej z cząsteczkami substancji drugiej niż ze sobą, to ciecz rozlewa się po powierzchni.

Harkins zdefiniował współczynnik rozlewania się, będący miarą siły przyciągania między cząsteczkami dwóch ciał,

jako

$$S = A_{sd} - 2\sigma_1$$

czyli

$$S = A_{sd} - A_{koh}$$

lub

$$S = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{1,2}$$

gdzie S — współczynnik rozlewania cieczy 1 po substancji 2; jeśli $S > 0$ — ciecz się rozlewa i tworzy błonę powierzchniową, a przy $S < 0$ — ciecz się nie rozlewa i tworzy krople.

Z powyższego wynika, że po powierzchni danej substancji rozlać się może tylko ciecz o napięciu powierzchniowym niższym od napięcia powierzchniowego tej substancji. Nigdy odwrotnie.

Substancje powierzchniowo czynne zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy, a więc zwiększają współczynnik S, czyli zwiększają zwilżanie.

Niektóre współczynniki rozlewania po wodzie w 20°C podaje tabl. 4.3.

Tablica 4.3

Współczynnik rozlewania niektórych cieczy po wodzie

Ciecz	S [$erg \cdot cm^{-2}$]
Alkohol n-propylowy	49,0
Kwas olejowy	24,6
Benzen	8,9
Toluen	6,8
Dwusiarczek węgla	− 6,9
Jodobenzen	− 8,8
Parafina	− 13,5

4.2. Adsorpcja

Warstwa powierzchniowa cieczy czystych ma taki sam skład jak faza objętościowa, natomiast w roztworach składy różnią się. Jeśli cząsteczki substancji rozpuszczonej przyciągają się słabiej niż cząsteczki cieczy, to w warstwie powierzchniowej będzie wię-

cej cząsteczek substancji rozpuszczonej niż w głębi roztworu. Tłumaczyć to można różnie. Np. substancja, której cząsteczki przyciągają się z mniejszą siłą, ma też mniejsze napięcie powierzchniowe. Wiemy, że każdy układ dąży do minimum energetycznego, czyli że roztwory powyżej określone dążąc do zmniejszenia napięcia powierzchniowego będą to czynić przez zwiększenie stężenia substancji o mniejszym σ w warstwie powierzchniowej .

Jeśli rozpuścić substancję o większej sile przyciągania między cząsteczkami, a więc o większym napięciu powierzchniowym od rozpuszczalnika, wówczas stężenie substancji rozpuszczonej w głębi roztworu jest większe niż w warstwie powierzchniowej.

Wzrost stężenia w warstwie powierzchniowej jest adsorpcją dodatnią (+). Mniejsze stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej niż w głębi roztworu jest adsorpcją ujemną (—).

Elektrolity nieorganiczne najczęściej mają adsorpcję ujemną, podczas gdy większość związków organicznych dodatnią. *Ciała powierzchniowo czynne mają zawsze adsorpcję dodatnią.*

Gdy adsorpcja jest dodatnia, wówczas stężenie w warstwie powierzchniowej jest duże i napięcie powierzchniowe roztworu jest dużo niższe od napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika. Jeśli adsorpcja jest ujemna, wtedy stężenie jest małe i napięcie powierzchniowe roztworu różni się bardzo nieznacznie od napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika.

Zależność między stężeniem i napięciem powierzchniowym podał Gibbs w 1878 r.

$$\Gamma = -\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_q$$

gdzie: Γ — stężenie powierzchniowe w mol/cm²,
a — aktywność,
q — powierzchnia.

Dla rozcieńczonych roztworów, gdy aktywność równa jest stężeniu

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_q$$

gdzie c — stężenie.

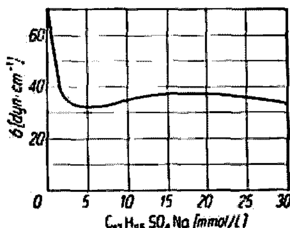
Cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej zawsze orientują się prostopadle do powierzchni, grupą polarną w stronę fazy bardziej polarnej. W ten sposób związki homologiczne o łańcuchach nierozgałęzionych i z grupami polarnymi umieszczonymi na końcu łańcucha, ponieważ mają równe przekroje poprzeczne, będą ule-

gały niemal tej samej adsorpcji, czyli że mol każdej takiej substancji będzie zajmował prawie tę samą powierzchnię

$$q = \frac{1}{N\Gamma_{\infty}}$$

gdzie: N — liczba Avogadro,
Γ_{∞} — stężenie graniczne, przy maksymalnym upakowaniu powierzchni warstwą jednocząsteczkową.

Efektywne obniżenie napięcia powierzchniowego występuje przy małych stężeniach środków powierzchniowo czynnych aż do wytworzenia warstwy jednocząsteczkowej. Dalsze dodawanie środka powierzchniowo czynnego daje już minimalne zmiany (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Napięcie powierzchniowe wodnego roztworu siarczanu sodowolaurylowego w zależności od stężenia, w 20°C

Różne substancje powierzchniowo czynne dają maksimum obniżenia napięcia powierzchniowego w różnych temperaturach.

Związki o krótszych łańcuchach prostych i związki o łańcuchach rozgałęzionych lub z grupą polarną nie na końcu łańcucha mają najwyższą zdolność obniżania napięcia powierzchniowego już w temperaturze pokojowej.

Związki o dłuższych łańcucach prostych mają maksymalną zdolność obniżania napięcia powierzchniowego dopiero w temperaturach wyższych od temperatury pokojowej.

4.3. Dyspergowanie

Dyspersja jest to stan rozproszenia ciała stałego w cieczy. Trwałość takich zawiesin jest często niewielka, następuje tzw. flokulacja, czyli zbijanie się rozproszonych cząstek w większe skupiska i osiadanie. Środki powierzchniowo czynne mogą przeciwdziałać flokulacji. Nazywa się je wtedy środkami dyspergującymi lub dyspergatorami. Środki te zdolne są dyspergować już skoagulowane substancje; proces ten nazywa się peptyzacją.

O trwałości dyspersji decydują:
1) wielkość rozproszonych cząstek,
2) stopień zwilżalności ciała stałego przez ciecz (S),
3) ładunek elektryczny cząstek.

Oczywiście, im mniejsze cząstki substancji rozproszonej, tym większa trwałość zawiesiny, tym mniejsza sedymentacja.

Trwałość dyspersji zwiększa lepsza zwilżalność, gdyż ze wzrostem współczynnika S zwiększają się siły przyciągania między cząsteczkami substancji rozproszonej a cieczą.

Zwiększenie współczynnika S można uzyskać stosując środki powierzchniowo czynne, czyli że środki te zwiększają trwałość dyspersji, a substancje mające najwyższą zdolność adsorbowania się mają też najwyższe zdolności stabilizujące.

Ładunek elektryczny jednoimienny, nagromadzony na powierzchni cząstek zdyspergowanych, powoduje ich wzajemne odpychanie się. Przeciwdziała to flokulacji, zbijaniu się w większe cząstki, i zwiększa trwałość.

II. SKŁADNIKI STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

Stałe paliwa rakietowe dzielą się na dwie główne grupy:

1) paliwa rakietowe koloidalne, inaczej zwane prochami rakietowymi,

2) paliwa rakietowe złożone.

Ostatnio podaje się jeszcze jedną grupę — paliwa rakietowe mieszane [35].

Paliwa koloidalne stanowią roztwór koloidalny dwóch podstawowych substancji — nitrocelulozy i plastyfikatora, będącego zawsze azotanem alifatycznym alkoholi wielowodorotlenowych lub nitrozwiązkiem. Inne składniki występują tutaj w minimalnych ilościach. W paliwach tych nie można wyróżnić utleniacza i substancji utleniających, gdyż oba składniki są samoutleniające oraz, w przeciwieństwie do większości paliw złożonych, tworzą mieszaninę jednorodną. Paliwa te są szeroko omawiane w pracy T. Urbańskiego [33] i dlatego z tej dziedziny będą tu przedstawione tylko najnowsze osiągnięcia, dotyczące raczej sposobów przygotowania niż składu.

Paliwa złożone mają w swym składzie co najmniej kilka substancji. Najważniejszymi są dwie: utleniacz i składnik palny.

Utleniacz ma za zadanie dostarczenie tlenu w reakcji utlenienia składnika palnego. W składniku palnym wyróżniamy dwie główne substancje: lepiszcze i plastyfikator.

Lepiszcze jest substancją palną organiczną z grupy polimerów lub z produktów przerobu ropy naftowej; służy do powiązania wszystkich składników paliwa.

Plastyfikatory stosuje się w celu nadania odpowiednich własności reologicznych podczas mieszania składników oraz dla uzyskania odpowiednich własności fizycznych po utwardzeniu paliwa. Ponieważ plastyfikatory służą jednocześnie jako substancja palna, więc dla polepszenia bilansu tlenowego używa się często związków mających już pewną ilość tlenu w cząsteczce (w postaci grup nitrowych, azotanowych lub azotynowych).

Do innych składników paliw złożonych należą:

— substancje palne nieorganiczne (metale, wodorki metali, borowodorki metali itp.),
— stabilizatory i antyutleniacze,
— katalizatory szybkości spalania,
— spowalniacze,
— modyfikatory wykładnika ciśnieniowego n,
— wulkanizatory i środki czwartorzędujące,
— środki powierzchniowo czynne,
— katalizatory polimeryzacji,
— środki obniżające temperaturę zapłonu,
— substancje hydrofobowe.

Substancje te często występują pod nazwą „dodatków".

Dodatki występują w paliwach w małych ilościach (od setnych części do kilku procent) i najczęściej nie wszystkie na raz; odgrywają dużą rolę w polepszaniu własności fizycznych, chemicznych czy balistycznych paliwa.

Substancje palne nieorganiczne używane są w celu zwiększenia zasobów energii chemicznej paliwa. Są to rozdrobnione metale o niskiej liczbie atomowej, wodorki tych metali, a niekiedy borowodorki, węgliki itp.

Stabilizatorami są zazwyczaj aminy aromatyczne, niektóre tlenki metali oraz sole metaliczne słabych kwasów organicznych. Mają one na celu zwiększenie trwałości paliw. Odmianą stabilizatorów są antyutleniacze, które przeciwdziałają utlenianiu składników paliwa przez utleniacz w czasie magazynowania.

„Katalizatory" służą do zwiększenia szybkości spalania, a spowalniacze powodują jej zmniejszenie.

Modyfikatory wykładnika n zmniejszają jego wartość, dzięki czemu zmniejsza się wpływ ciśnienia na szybkość spalania, a niekiedy wpływ ten w ogóle zanika.

Katalizatory polimeryzacji, wulkanizatory i środki czwartorzędujące pozwalają na polimeryzację i sieciowanie przestrzenne monomerów i polimerów.

Środki powierzchniowo czynne zmniejszają napięcie powierzchniowe między utleniaczem a składnikiem palnym, co umożliwia wprowadzenie do paliwa większej ilości utleniacza. Substancje te wywierają również podobny wpływ jak stabilizatory. Chociaż występują w paliwach w ilości setnych części procenta, to jednak rola ich jest bardzo ważna, a nie zawsze doceniana.

Substancje hydrofobowe eliminują wpływ wilgoci na składniki paliwa.

Złożone paliwa rakietowe nazywane są przez niektórych autorów paliwami niejednorodnymi, co nie wydaje się słuszne. Co prawda większość tych paliw rzeczywiście wykazuje charakter niejednorodny, jednak niektóre, jak roztwory azotanu amonu w aminach czy addycyjne połączenia nadchloranu sodu z dwumetylosulfotlenkiem, na pewno należy zaliczyć do grupy paliw złożonych (wyróżnia się utleniacz i substancję palną), chociaż są one całkowicie jednorodne.

Jak już wspomniano, niektórzy przyjmują istnienie też trzeciej grupy paliw i nazywają je „mieszanymi stałymi paliwami rakietowymi". Mają one łączyć elementy obu poprzednich grup, a więc utleniacz + nitroceluloza + azotany organiczne lub nitrozwiązki. Jest to jednak tylko odmiana paliw złożonych z tym, że część plastyfikatora nieczynnego jest zastąpiona plastyfikatorem samoutleniającym się, a lepiszczem jest nitroceluloza.

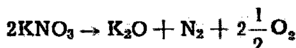
5. UTLENIACZE

Do sporządzania stałych paliw rakietowych używane są przede wszystkim utleniacze stałe. Utleniacze ciekłe niemalże wcale nie brane są pod uwagę ze względu na ich małą trwałość oraz duże prężności par. Utleniacz stanowi większą część paliwa, toteż jego konsystencja decyduje o konsystencji samego paliwa.

Zastosowanie znajdują zarówno utleniacze organiczne, jak i nieorganiczne, chociaż te ostatnie mają wyraźną przewagę, gdyż są bardziej trwałe, mniej wrażliwe na temperaturę i bez porównania tańsze. Jeden z podstawowych utleniaczy — azotan amonu — produkowany jest masowo jako nawóz sztuczny. Organiczne — sześcioazotany mannitu czy sorbitu — opierają się już na produktach spożywczych, tzn. nie mogą być tanie ani masowo produkowane; są silnym materiałem wybuchowym, stwarzają poważne niebezpieczeństwo podczas procesów technologicznych paliwa.

Utleniaczem musi być substancja, która podczas rozkładu wydziela pewne ilości wolnego tlenu, potrzebnego do utlenienia pozostałych składników paliwa. Tlen ten nazywa się „aktywnym", w odróżnieniu od całkowitej ilości tlenu w cząsteczce. Część tlenu pozostaje związana w produktach rozkładu utleniacza i jest bezużyteczna.

W reakcji



$$2KNO_3 \rightarrow K_2O + N_2 + 2\frac{1}{2}O_2$$

tylko 2,5 cząsteczki tlenu na 2 cząsteczki KNO_3 są tlenem „aktywnym", a tlen zawarty w K_2O nie może być brany pod uwagę w dalszych reakcjach utleniania.

Substancje organiczne paliwa oraz sadza powinny zostać utlenione do produktów gazowych, takich jak H_2O, CO i CO_2.

Najwyższy efekt cieplny otrzymuje się przy utlenianiu do H_2O i CO_2. Jednak w tym przypadku wzrasta średni ciężar cząsteczkowy gazów wylotowych w porównaniu z mieszaniną gazów H_2O, CO, CO_2, co wpływa niekorzystnie na wielkość impulsu właściwego.

Stwierdzono, że najwyższy impuls otrzymuje się przy takiej ilości utleniacza, która zapewni utlenienie wodoru do wody, a węgla w 50% do CO i w 50% do CO_2. Aby dostarczyć potrzebne ilości tlenu, w paliwach stałych zawartość utleniacza wynosi 50—90% lub więcej, jakkolwiek wprowadzenie go więcej jak 75% sprawia już poważne trudności, a zawartość 90% jest rzadko osiągalna. Ponieważ ilość utleniacza decyduje o własnościach reologicznych paliwa, wpływa więc też na wybór metody formowania ziarna (czyli ładunku). Przy mniejszej zawartości utleniacza paliwo ma na tyle niską lepkość, że daje się odlewać. Przy większych ilościach utleniacza paliwo daje się już tylko wyciskać pod odpowiednio dużymi ciśnieniami. Jednakże nie tyle ważna jest procentowo-wagowa ilość utleniacza, ile procentowo-objętościowa. Ciężar właściwy utleniacza jest zawsze wyższy od składnika palnego; im jest wyższy tym lepszy stosunek objętościowy. Składnik palny zajmując większą objętość nadaje paliwu lepsze własności fizyczne; używa się zazwyczaj 50—80% obj. utleniacza [36].

Utleniacz powinien spełniać wiele warunków. Powinien być trwały, niereaktywny, niewrażliwy na uderzenie w podwyższonej temperaturze, przynajmniej w takiej, w jakiej utwardza się paliwa (co najmniej 95°C). Musi jednocześnie rozkładać się szybko w temperaturze, w której paliwo ulega pirolizie. Reakcja między utleniaczem i paliwem musi być wysokoegzotermiczna, energia aktywacji powinna być wysoka. Duża gęstość jest pożądana nie tylko w celu zwiększenia stosunku objętości lepiszcza do utleniacza, ale i odwrotnie, w celu zwiększenia stosunku wagowego utleniacza do składnika palnego, a także w celu „upakowania" dużej ilości energii w małej objętości paliwa, czyli do zwiększenia impulsu właściwego gęstościowego. Kryształy powinny mieć postać zbliżoną jak najbardziej do sferycznej, dla zwiększenia płynności nieutwardzonego paliwa. Powinny też być bardzo małych rozmiarów, nawet rzędu kilku mikronów, chociaż używa się i dużo większych, dochodzących do 0,5 mm.

Dla osiągnięcia dobrych własności paliwa utleniacz musi być zwilżany przez składnik palny, nie może być higroskopijny lub wilgotny. Powinien też być wolny od przemian fazowych w temperaturach, na jakie jest narażone paliwo podczas produkcji i przechowywania. Najlepiej, gdy ani utleniacz, ani produkty jego

rozkładu nie korodują metali. Bardzo niepożądane i niewskazane jest, aby utleniacz rozpuszczał się w lepiszczu, gdyż wówczas bez porównania szybszy jest rozkład paliwa, skraca się jego „życie". Ponadto w celach militarnych żąda się często, aby w produktach rozkładu nie było substancji tworzących dymy lub mgłę.

Oczywiście nie ma idealnego utleniacza, który spełniłby wszystkie powyższe warunki. Każdy utleniacz ma swoje strony dodatnie i ujemne. Częstokroć dodatek niektórych substancji eliminuje lub pomniejsza wady utleniaczy, co zostanie szczegółowo omówione.

5.1. Utleniacze nieorganiczne

Do najczęściej używanych utleniaczy nieorganicznych należą: azotany i nadchlorany amonu, metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Najważniejszymi są:

NH_4NO_3	NH_4ClO_4	
$NaNO_3$	$NaClO_4$	
KNO_3	$KClO_4$	
$LiNO_3$	$LiClO_4$	
$Ca(NO_3)_2$	$Ca(ClO_4)_2$	
$Ba(NO_3)_2$	$Sr(ClO_4)_2$	
	$Ba(ClO_4)_2$	
	$Mg(ClO_4)_2$	[37, 38, 39]

ponadto azotany hydrazyny ($H_2N—NH_2 \cdot NHO_3$) i hydroksyloaminy ($H—O—NH_2 \cdot HNO_3$) [40].

W przypadku składników palnych o niewielkim niedoborze tlenu mogą być użyteczne także utleniacze o małej zawartości aktywnego tlenu, takie jak chromiany, dwuchromiany, chlorany, chloryny, podchloryny, nadsiarczany itp. [41]

$NaClO_3$	$KClO_3$	$Ca(OCl)_2$
$NaClO_2$	$KClO_2$	$CaCl(OCl)$
$NaClO$	$KClO$	
Na_2CrO_4	K_2CrO_4	
$Na_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	
$Na_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$	

mogą być także użyte sole magnezu i glinu.

Utleniacze o większej zawartości aktywnego tlenu stosuje się do utleniania składników palnych o małej zawartości tlenu. Jeśli składnik palny zawiera już taką ilość tlenu, że obecność ener-

gicznego utleniacza mogłaby spowodować wybuch podczas zapłonu, wtedy najbezpieczniej stosować utleniacze o małej zawartości aktywnego tlenu.

Tablica 5.1

Własności fizyko-chemiczne ważniejszych utleniaczy [42]

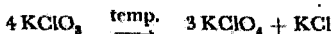
Związek	c. cz.	c. wł. [g/cm³]	Reakcja rozkładu	Ciepło rozkładu		Tlen aktywny [%]
				kcal/gmol	kcal/kg	
NH_4NO_3	80,10	1,71	$2NH_4NO_3=4H_2O+2N_2+O_2$	+29,6	+345	20
NH_4ClO_4	117,50	1,89	$2NH_4ClO_4=N_2+3H_2O+$ $+2HCl+2\frac{1}{2}O_2$	+31,2	+266	34,2
KNO_3	101,10	2,08	$2KNO_3=K_2O+N_2+2\frac{1}{2}O_2$	−75,6	−748	39,5
$KClO_4$	132,60	2,54	$KClO_4=KCl+2O_2$	− 7,8	−560	46
$NaNO_3$	85,0	2,25	$2NaNO_3=Na_2O+N_2+2\frac{1}{2}O_2$	−60,5	−713	47
$NaClO_4$	122,60	2,02 ($1H_2O$)	$NaClO_4=NaCl+2O_2$	−12,4	−102	52
$LiClO_4$	106,44	2,42	$LiClO_4=LiCl+2O_2$	—	—	60,1

Jak widać z porównania własności najważniejszych utleniaczy nieorganicznych (tabl. 5.1), tylko dwa utleniacze, a mianowicie: azotan amonowy i nadchloran amonowy, mają dodatnie ciepło rozkładu, czyli że reakcja rozkładu jest egzotermiczna. Powodem tego jest utlenianie wewnątrzcząsteczkowe grupy NH_4^+ przez tlen zawarty w cząsteczce. Dodatnie ciepło rozkładu daje znacznie wyższy impuls właściwy niż przy stosowaniu utleniaczy o ujemnym cieple rozkładu. Dlatego właśnie te dwa wymienione wyżej utleniacze mają największe znaczenie, przy czym nadchloran amonowy zdobywa coraz to większą przewagę, chociaż prowadzi się intensywne prace nad usunięciem wad azotanu amonowego.

5.1.1. Nadchlorany

Większość nadchloranów nieorganicznych jest silnie higroskopijna (z wyjątkiem $KClO_4$ i NH_4ClO_4). Najlepszym pod względem zawartości aktywnego tlenu, chociaż najdroższym, okazuje się $LiClO_4$. Wszystkie nadchlorany droższe są od azotanów ze względu na duże zużycie energii elektrycznej przy ich produkcji. Podstawowym związkiem do otrzymywania niemalże wszystkich nadchloranów jest $NaClO_4$.

Nadchlorany otrzymuje się metodą termiczną lub elektrolitycznie:
termicznie z chloranów, np.



$$4\,KClO_3 \xrightarrow{temp.} 3\,KClO_4 + KCl$$

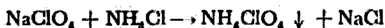
elektrolitycznie przez utlenienie jonu chloranowego na anodzie



$$ClO_3^- + O \longrightarrow ClO_4^-$$

Nadchloran amonowy

Jak już wspomniano, nadchloran amonowy zdobywa coraz większe znaczenie, gdyż topi się dość wysoko, nie ulega przemianom krystalograficznym aż do około 200°C, ma dodatnie ciepło rozkładu, jest mało higroskopijny. Podczas rozkładu powstają tylko produkty gazowe, wobec czego nie tworzą się dymy. Zawartość tlenu aktywnego (34,2%) jest niezbyt wysoka w porównaniu z nadchloranem sodowym czy potasowym, co jest jednak rekompensowane przez dodatnie ciepło rozkładu oraz przez mniejszy średni ciężar cząsteczkowy gazów wylotowych. Odzwierciedla się to doskonale przy wartościach impulsu właściwego, który dla danego składnika palnego jest większy w przypadku zastosowania nadchloranu amonowego — dla $(C_2H_2)_n$ 250 sek — niż dla nadchloranu potasowego — 210 sek (przybliżone obliczenia teoretyczne dla polimeru $(C_2H_2)_n$ o dużej liczbie n).
Metoda produkcji oparta jest na reakcji podwójnej wymiany w roztworze wodnym



$$NaClO_4 + NH_4Cl \longrightarrow \underline{NH_4ClO_4 \downarrow} + NaCl$$

Dzięki mniejszej rozpuszczalności nadchloranu amonowego niż sodowego w temperaturze pokojowej, równowaga przesuwa się w prawo na skutek wytrącania się nadchloranu amonowego z roztworu.
Rozpuszczalność NaCl, NH_4ClO_4 oraz $NaClO_4$ w wodzie (g/100 g wody)

	0°C	25°C	75°C	100°C
NH_4ClO_4	11,9	24,9	64,0	
NaCl	35,6	35,9	37,7	
$NaCiO_4$	62,87	67,8	—	78,7

W wyższych temperaturach rozpuszczalność nadchloranu jest wyższa niż rozpuszczalność soli kuchennej, przez co w pierwszym rzędzie wytrąca się NaCl.

Dane fizyczne NH_4ClO_4

c. cz.	117,50	entalpia ΔH°_{298}	—69,42
gęstość g/ml	1,952	refrakcja molowa	17,22
t.t. z rozkładem	450°C	refrakcja	1,4868

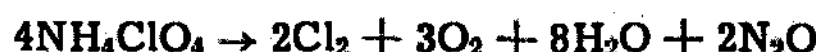
średni ciężar cząsteczkowy produktów spalania 24,5; osiągalny *impuls* właściwy przy 70,3 kG/cm² w odniesieniu do 1 ata dla paliwa $(C_2H_3)_n$ 250 sek. Wykładnik *n* jest mniejszy dla wielu składników palnych od 0,8 przy szybkości spalania 0,51÷2,54 cm/sek dla ciśnień 14÷140 kG/cm². Niski jest też współczynnik temperaturowy ciśnienia; możliwe jest osiągnięcie *plateau*. Rozpuszczalność w g/100 g rozpuszczalnika w 25°C podano w tabl. 5.2.

Tablica 5.2

Rozpuszczalność nadchloranu amonowego w rozpuszczalnikach organicznych, w g/100 g w 25°C

Metanol 6,862	*n*-butanol 0,0170	octan etylu 0,032
Etanol 1,907	*i*-butanol 0,1272	eter nierozp.
n-propanol 0,3865	aceton 2,260	

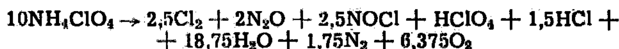
Temperatura przejścia od układu rombowego do regularnego 240°C. NH_4ClO_4 krystalizuje z wody jako sól bezwodna. Nieznane są hydraty. Tworzy natomiast trójamoniakat, nietrwały w temperaturze pokojowej. Poniżej temperatury 300°C rozkład zachodzi wg schematu



$$4NH_4ClO_4 \rightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 8H_2O + 2N_2O$$

i powyżej 300°C ilość N_2O zaczyna wzrastać.

Powyżej 350°C zachodzi rozkład wg równania



$$10NH_4ClO_4 \rightarrow 2,5Cl_2 + 2N_2O + 2,5NOCl + HClO_4 + 1,5HCl + \\ + 18,75H_2O + 1,75N_2 + 6,375O_2$$

Analiza gazowa wskazuje, że N_2O reaguje z Cl_2 i dlatego powstaje NOCl. Poniżej 290°C rozkład jest powolny i ulega mu tylko 28÷30% soli. Obserwuje się następujące energie aktywacji:

29,6 kcal/mol	poniżej 240°C
18,9 kcal/mol	powyżej 240°C

co się wiąże z przemianą krystalograficzną w 240°C.

W temperaturach 400—440°C od rozkładu szybsza jest sublimacja. Nadchloran amonowy jest bardziej wrażliwy na uderzenie od azotanu amonowego; wybucha przy uderzeniu 10-kilogramowym ciężarem z wysokości 15 cm. W obecności miedzi i przy tzw. krytycznej zawartości wilgoci (0,5—0,02%) jest łatwo zapalny [2].

Nadchloran potasowy

Nadchloran ten zajmował naczelne miejsce wśród utleniaczy przed wzrostem zainteresowania nadchloranem amonowym, obecnie jednak wychodzi z użycia. Chociaż ma wiele własności dodatnich, jak dużą ilość aktywnego tlenu (46%), dużą gęstość, nie jest higroskopijny, nie topi się w niskiej temperaturze, to jednak ma też szereg poważnych wad. Przy spalaniu powstaje KCl, który zwiększa znacznie średni ciężar cząsteczkowy gazów wylotowych, zużywa dużą ilość ciepła na stopienie i wyparowanie, a kondensujący chlorek potasowy wytwarza gęste białe dymy. Reakcja rozkładu jest endotermiczna i pochłania dużo ciepła. Otrzymuje się podobnie jak NH_4ClO_4 przez reakcję podwójnej wymiany



$$NaClO_4 + KCl = \underline{KClO_4} \downarrow + NaCl$$

Trudno rozpuszczalny $KClO_4$ wytrąca się z roztworu.

Dane fizyczne $KClO_4$

c. cz.	132,60	gęstość 2,5298 g/ml
entalpia	ΔH°_{298} — 103,6	C_p 26,33
refrakcja molowa	15,37	t. rozkł. 580°C.

Osiągalny impuls właściwy 165÷210 sek.

Podczas rozkładu tworzą się KCl i $KClO_3$



$$KClO_4 \rightarrow KClO_3 + \frac{1}{2}O_2$$

tworzą one eutektyk, który topi się już w 556°C. Dlatego początkowo rozkład zachodzi w fazie stałej, później w ciekłej.

Rozpuszczalność w g/100 g rozpuszczalnika w 25°C podaje tabl. 5.3. $KClO_4$ nie tworzy ani hydratów, ani amoniakatów. Paliwa z $KClO_4$ mają dużą szybkość spalania (duża chemiluminescencja K) 3÷6 cm/sek oraz wyższą temperaturę palenia niż z NH_4ClO_4.

Utlenienie sadzy przez $KClO_4$ zachodzi spokojnie w 320÷385°C, przy czym energia aktywacji dla powyższej reakcji wynosi

Rozpuszczalność nadchloranu potasowego w rozpuszczalnikach organicznych, w g/100 g w 25°C

Metanol	0,1051	n-butanol	0,0045	octan etylu	0,0015
Etanol	0,012	i-butanol	0,005	eter	nierozp.
n-propanol	0,010	aceton	0,1552	etylenodwuamina	2,81
Metyloamina	1,36	glikol etylenowy	1,03	woda	2,062

40 ± 4 kcal/mol i jest niższa od energii aktywacji rozkładu czystego $KClO_4$ (70,5 ± 0,4 kcal/mol).

Temperatura przemiany krystalograficznej od układu rombowego do regularnego 300°C. [2].

Nadchloran sodowy

Nadchloranu sodowego używa się w paliwach rakietowych bardzo rzadko ze względu na jego dużą higroskopijność, chociaż zawiera dużą ilość, bo 52% aktywnego tlenu. Przykładem nielicznych zastosowań jest paliwo-addukt dwumetylosulfotlenku z wodą i z nadchloranem sodu. Szeroko jest używany do otrzymywania innych nadchloranów.

Dane fizyczne $NaClO_4$

c. cz.	122,60	gęstość g/ml	2,5357
entalpia	ΔH^0_{298} − 92,18	refrakcja molowa	13,58
t.t.	482°C.		

Tworzy czteroamoniakat i jednowodzian.
Ulega przemianie krystalograficznej w 308°C.
Rozpuszczalność w g/100 g rozpuszczalnika w 25°C podaje tabl. 5.4. [2].

Tablica 5.4

Rozpuszczalność nadchloranu sodowego w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie, w g/100 g w 25°C

Metanol	51,355	i-butanol	0,786	etylenodwuamina	30,1
Etanol	14,705	aceton	51,745	metyloamina	90,8
n-propanol	4,888	octan etylu	9,649	glikol etylenowy	75,5
n-butanol	1,864	eter	nierozp.	woda	209,6

Nadchloran litowy

Nadchloran ten ma większą gęstość i niemal dwukrotnie większą zawartość tlenu aktywnego od nadchloranu amonowego, przy czym w jednostce objętości ilość tlenu jest 2,2 raza większa. Jest bardziej trwały i paliwa z nim mają wyższą temperaturę palenia niż z NH_4ClO_4. Ma kilka wad — podczas palenia wydziela się chlorek litowy $LiCl$, który ma duży ciężar cząsteczkowy, a oprócz tego jego pary kondensując po wylocie z dyszy tworzą gęste białe dymy. Ponadto $LiClO_4$ jest higroskopijny, nie bardziej jednak od azotanu amonu. $LiClO_4$ pod względem zawartości aktywnego tlenu i ciężaru właściwego przewyższa inne utleniacze. Przy jego zastosowaniu uzyskuje się najwyższe impulsy właściwe dla paliw stałych. Masowe jednak użycie tego utleniacza jest niemożliwe ze względu na małe zasoby litu, a właściwie brak bogatych w niego minerałów.

Najbardziej znany lepidolit zawiera tylko 3,6—4% Li i jest rzadko spotykany. Dlatego $LiClO_4$ może być stosowany jedynie wyjątkowo, w bardzo szczególnych przypadkach.

Dane fizyczne $LiClO_4$

c. cz.	106,44	gęstość g/ml	2,429
t.t.	247°C	entalpia	ΔH°_{298} — 91,77

Duży wykładnik *n*.

Maksymalny impuls właściwy 250÷300 sek., ciepło hydratacji 14,2 kcal/mol.

Nie daje się zauważyć jego rozkładu do ponad 400°C. Tworzy trójwodzian $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, przy czym woda ta jest bardzo trudna do usunięcia. Bezwodną sól otrzymuje się dopiero po 12 godzinach suszenia w 300°C. Znane są też dwu-, trój- i pięcioamoniakaty $LiClO_4 \cdot 2NH_3$, $LiClO_4 \cdot 3NH_3$ i $LiClO_4 \cdot 5NH_3$.

$LiClO_4$ występuje tylko w jednej postaci krystalograficznej. Rozpuszczalność w g/100 g rozpuszczalnika w 25°C podaje tabl. 5.5 [2].

Tablica 5.5

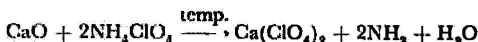
Rospuszczalność nadchloranu litowego w rozpuszczalnikach organicznych, w g/100 g w 25°C

Metanol	182,25	*i*-butanol	58,05	*n*-butanol	79,31
Etanol	151,76	aceton	136,52	eter	113,72
n-propanol	105,00	octan etylu	95,12		

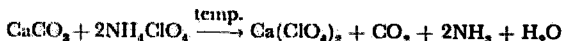
Nadchlorany metali ziem alkalicznych

Nadchlorany te niewątpliwie znalazłyby szerokie zastosowanie jako utleniącze (zwłaszcza nadchloran magnezowy), gdyby nie ich silna higroskopijność. Pod tym względem bezwodny nadchloran magnezowy przewyższa nawet pięciotlenek fosforu, gdyż ma wyższe ciepło hydratacji, lecz nawet sześciowodny $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ zawiera jeszcze 33,8% aktywnego tlenu, czyli prawie tyle co NH_4ClO_4.

Nadchlorany metali ziem alkalicznych otrzymuje się przez ogrzewanie NH_4ClO_4 z tlenkami lub węglanami



$$CaO + 2NH_4ClO_4 \xrightarrow{temp.} Ca(ClO_4)_2 + 2NH_3 + H_2O$$



$$CaCO_3 + 2NH_4ClO_4 \xrightarrow{temp.} Ca(ClO_4)_2 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Nadchloran wapniowy $Ca(ClO_4)_2$ rozkłada się jak inne nadchlorany do $CaCl_2$. Natomiast $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ daje MgO poprzez fazę $(MgCl)_2O$. Ponieważ MgO ma dużo niższy ciężar cząsteczkowy niż NaCl czy KCl, a nawet niższy od LiCl, podnosi to zalety nadchloranu magnezowego jako utleniacza.

Zmiana entalpii hydratacji $Mg(ClO_4)_2$ wynosi $\Delta H^\circ_{298} = 38{,}37$. Nadchloran magnezowy tworzy ponadto jedno-, dwu- i trójeteraty. Monoeterat jest trwały do powyżej 100°C. Entalpia tworzenia amoniakatu $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$ jest bardzo wysoka, bo aż $\Delta H^\circ_{298} = 99{,}1$. Ponadto $Mg(ClO_4)_2$ tworzy addukty z metanolem, acetonem, pirydyną, acetonitrylem, nitrometanem i innymi [2].

5.1.2. Azotany

Azotany są jednymi z najtańszych utleniaczy. Najważniejsze z nich, jak NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, są szeroko stosowane jako nawozy sztuczne, w związku z czym produkcja ich jest od dawna doskonale opanowana. Ponadto niektóre z tych związków występują w stanie naturalnym. Użycie azotanów jako utleniaczy dla paliw stałych jest korzystne tylko w przypadku NH_4NO_3. Stosowanie KNO_3 i $NaNO_3$ nie jest wskazane, gdyż podczas palenia rozkładają się do tlenków K_2O (c. cz. 94,19) i Na_2O (61,99) o wysokim ciężarze cząsteczkowym, co bardzo niekorzystnie wpływa na wartość impulsu właściwego. Ponadto tlenki te wydzielają się w postaci gęstych dymów. Pod względem ciężaru cząsteczkowego tlenku i pod względem zawartości tlenu lepszy jest $Ca(NO_3)_2$ (CaO— c. cz. 56,08, tlen aktywny 49%), lecz i $Ca(NO_3)_2$ i $NaNO_3$, a w pewnej mierze i KNO_3 są

bardzo higroskopijne. Poza tym wszystkie azotany prócz NH_4NO_3 ulegają rozkładowi endotermicznemu. Ciepło rozkładu ma wartość ujemną dużo wyższą od odpowiednich nadchloranów.

Azotan amonowy ma wyraźną przewagę nad pozostałymi azotanami i dlatego spośród azotanów jest używany najczęściej, chociaż stosuje się też azotany hydrazyny i hydroksyloaminy a także azotan litowy, który ma wysoką zawartość aktywnego tlenu (58%) oraz korzystniejszy ciężar cząsteczkowy produktu rozkładu (Li_2O c. cz. 29,88) niż w przypadku $LiClO_4$ ($LiCl$ c. cz. 42,40).

Azotan amonowy

Azotan ten ma niską zawartość tlenu aktywnego, lecz wysokie ciepło rozkładu (29,6 kcal/mol). Ponadto jego wszystkie produkty rozkładu są gazami o jednym z najmniejszych średnim ciężarze cząsteczkowym w porównaniu z innymi utleniaczami. Poważnymi wadami azotanu amonowego jest jego niska temperatura topnienia (169,6°C), duża higroskopijność oraz przemiany fazowe. Niska temperatura topnienia często powoduje gaśnięcie zapalonego paliwa na skutek zalania powierzchni przez stopiony utleniacz i odcięcie składnika palnego od strefy reakcji. Aby tego uniknąć, dodaje się substancje zwiększające lepkość stopionego azotanu amonowego.

W celu uniknięcia higroskopijności używa się niektórych środków hydrofobowych. Ponieważ stosowane są one i do innych substancji higroskopijnych, będą omówione osobno. Natomiast przemiany fazowe stanowią indywidualną cechę azotanu amonowego. Chociaż i inne utleniacze ulegają takim samym przemianom, lecz w temperaturach dużo wyższych od pokojowej, co nie wpływa na jakość paliw podczas składowania. Azotan amonowy ma kilka przemian amorficznych w zależności od temperatury, z tego jedną w temperaturze pokojowej (tabl. 5.6).

Tablica 5.6

Przemiany amorficzne NH_4NO_3

Przemiana	Układ krystalograficzny	t [°C]	Ciepło przemiany [kcal/mol]
V ⟶ IV		−18	0,13
IV ⟶ III	rombowy	32,2	0,40
III ⟶ II	tetragonalny	84,2	0,35
II ⟶ I	regularny	125,2	0,99

Przy przemianie V—IV objętość wzrasta o około 3%, a przy przemianie IV—III około 3,5% [43]. Przemiana IV—III jest poważną wadą. Jeśli azotan amonu w utwardzonym paliwie jest pod postacią IV, to podczas składowania w temperaturze 32,2°C lub podczas pracy silnika, jeśli dalsze partie (od powierzchni paliwa) nagrzeją się powyżej tej temperatury, zachodzi przemiana IV—III ze zwiększeniem objętości. Powstają duże naprężenia, które mogą być powodem pęknięć i przez to niestabilnego, a nawet wybuchowego palenia, natomiast przemiana ta w warstwie powierzchniowej przyspiesza palenie. Jest to omówiony już czynnik fizyczny, osłabiający wytrzymałość fizyczną powierzchni, uwzględniony na schemacie palenia paliwa z NH_4NO_3 (patrz 1.2, Mechanizmy palenia). Powstrzymać przemiany IV—III nie można, lecz problem ten rozwiązuje się różnymi sposobami. Można całość operacji przygotowania paliwa prowadzić powyżej temperatury przemiany, przy czym po ochłodzeniu zachodzi przemiana III—IV ze zmniejszeniem objętości. Azotan będzie luźno rozmieszczony w pęcherzykach utworzonych w składniku palnym i w ten sposób unika się naprężeń. W chwili użycia paliwa azotan amonowy ogrzewając się przechodzi w fazę III i z powrotem wypełnia dokładnie pęcherzyki, stanowiąc ze składnikiem palnym ciągłą fazę stałą.

Inny sposób polega na podwyższeniu temperatury przemiany o kilka stopni, co się udaje przy pomocy niektórych związków. Szczególne znaczenie ma tu azotan potasowy, który razem z innymi dodatkami, jak błękit pruski, krzemionka, tlenek glinu, wykazuje działanie synergiczne (tzn. efekt wynikający z dodania dwóch substancji jednocześnie jest większy od efektu dodania każdej substancji z osobna). Podwyższenie temperatury przemiany NH_4NO_3 podano w tabl. 5.7.

Tablica 5.7

Zmiana temperatury przemiany IV—III azotanu amonowego pod wpływem różnych substancji

Dodatki [%]		Temp. przemiany [°C]	Δt
—		32	0
Błękit pruski	5	42	10
Błękit pruski KNO_3	4,3 5,3	48	16
SiO_2	5	42	10
Al_2O_3	5	38	6

Z tablicy wynika, że dodatek błękitu pruskiego z azotanem potasowym przesuwa temperaturę przemiany aż do 48°C, która to temperatura w zwykłych warunkach przechowywania paliwa nie występuje, a więc nie nastąpi przemiana IV—III i nie powstaną naprężenia wewnętrzne [44].

Dane fizyczne NH_4NO_3

c. cz.	80,05	entalapia IH°_{298}	—87,40	kcal/mol
t. t.	169,6°C	C_p (273÷293°K)	31,8	
t. rozkładu	210°C	ciepło topnienia	1,46	kcal/mol
gęstość g/ml	1,725			

średni ciężar cząsteczkowy produktów palenia z lepiszczem

$(C_2H_2)_n$ 21,8.

Osiągalny impuls właściwy z lepiszczem $(C_2H_2)_n$ 210 sek.

Temperatura płomienia 1730—2150°C [1], mała szybkość spalania 0,1—0,3 cm/sek przy 70 kG/cm².

Łatwo rozpuszczalny w amoniaku, w etanolu w 20°C w 100 ml — 3,8 g, w metanolu w 20° w 100 ml — 17,1 g.
Rozpuszczalność w wodzie, w g/100 g

0°C — 118,3   20° — 192   100° — 871,0

Ze względu na dość niski impuls właściwy, wobec niskiej temperatury palenia i dzięki niekorodującym własnościom gazowych produktów palenia, azotanu amonowego używa się przede wszystkim do ładunków gazotwórczych. Paliwa z azotanem amonowym znajdują zastosowanie także do startu wspomaganego. Paliwa z aminami i z azotanem amonowym wykazują wysoką wartość impulsu rzędu impulsu balistytu i także mogą być używane do napędu rakiet; podobnie w mieszaninie z asfaltem.

Użycie pokrewnych azotanów hydrazyny i hydroksyloaminy jest bardzo problematyczne ze względu na jeszcze niższe temperatury topnienia niż NH_4NO_3, aczkolwiek wielu autorów wymienia je jako utleniacze paliw stałych

	$N_2H_4 \cdot HNO_3$	t. t.	70,7°C
nietrwały	$N_2H_4 \cdot 2HNO_3$	t. t.	104°C
	$NH_2OH \cdot HNO_3$	t. t.	48°C

Inne azotany

Jak już wspomniano, azotany metali alkalicznych i ziem alkalicznyh pochłaniają dużo energii cieplnej podczas endotermicznego rozkładu, mają też wysoki średni ciężar cząsteczkowy gazów wylotowych. Dlatego i impuls właściwy paliw sporządzonych na ich podstawie jest mniejszy niż w przypadku NH_4NO_3. Przy projektowaniu paliw wysokoenergetycznych z omawianej grupy utleniaczy jedynie $LiNO_3$ brany jest pod uwagę ze względu na dużą zawartość aktywnego tlenu. Własności fizyko-chemiczne niektórych azotanów podano w tabl. 5.8. $LiNO_3$, $NaNO_3$ i $Ca(NO_3)_2$ są bardzo higroskopijne.

Tablica 5.8

Własności fizyko-chemiczne ważniejszych azotanów

Związek	c.cz.	Gęstość [g/cm³]	t.t. [°C]	ΔH^0_{tw}	C_p	Hydraty
$LiNO_3$	68,95	2,38	261	−115,35		0; 3
$NaNO_3$	85,01	2,261	306,8	−111,71	37,2(528÷572°K)	—
KNO_3	101,10	2.109	334	−118,08	29,5	—
$Ca(NO_3)_2$	164,10	2,36	561	−224,05		0; 3; 4
$LiNO_3$, $NaNO_3$ i $Ca\ (NO_3)_2$ są bardzo higroskopijne						

5.1.3. Inne utleniacze nieorganiczne

Takie utleniacze, jak chromiany, dwuchromiany, wielochromiany używane są jako dodatki do innych utleniaczy w ilości do 10%. Ponieważ mają zdolność zwiększania szybkości spalania — omówione będą przy „katalizatorach" palenia.

Nadsiarczany mają małą zawartość tlenu aktywnego, duże ciężary cząsteczkowe produktów palenia (np. K_2O i SO_2), przeto używa się ich bardzo rzadko.

Sole kwasu chlorowego łatwiej wybuchają w podwyższonych temperaturach niż nadchlorany, a zawierają mniej aktywnego tlenu, są mało trwałe (chloran amonu rozkłada się już w temperaturze pokojowej, co prowadzi po pewnym czasie aż do samozapłonu).

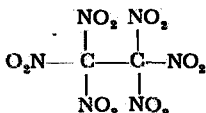
Chloryny i podchloryny można używać wówczas, gdy jest potrzebny tani utleniacz o niewielkiej zawartości aktywnego tlenu.

5.2. Utleniacze organiczne

Utleniacze organiczne nie zajmują tak ważnego miejsca w produkcji paliw stałych jak nieorganiczne. Produkcja większości utleniaczy organicznych jest bardzo kosztowna. Niektóre z nich, np. sześcioazotan mannitu, otrzymuje się z przerobu produktów żywnościowych, inne znów wymagają kilku drogich etapów produkcji, np. sześcionitroetan.

Pomijając koszty, utleniacze organiczne są mało stabilne, zwłaszcza w mieszaninie z innymi składnikami paliw, są bardzo wrażliwe na uderzenie i na podwyższoną temperaturę. Najczęstsze zastosowanie znajdują jako dodatki do paliw koloidalnych oraz w paliwach złożonych w mieszaninie z utleniaczem nieorganicznym.

5.2.1. Sześcionitroetan



c. cz. 300,07 t. t. 142°C

Otrzymuje się przez działanie kwasu azotowego na sól potasową czteronitroetanu.

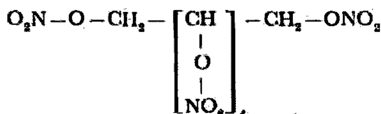


$$C_2(NO_2)_4K_2 + 4HNO_3 \rightarrow C_2(NO_2)_6 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Ilość aktywnego tlenu jest wysoka, przy pełnym zgazowaniu (węgiel utleniony do CO) 53,3%, przy przemianie węgla do CO_2 — 42,6%.

Sześcionitroetan jest mniej wybuchowy od kwasu pikrynowego, jest mało trwały, zaczyna się rozkładać w temperaturze 75°C.

5.2.2. Sześcioazotan mannitu



c. cz. 452 igły o t. t. 112—113°C c. wł. 1,604

Otrzymuje się przez nitrowanie mannitu kwasem azotowym w obecności siarkowego.

Czysty nitromannit jest dość trwały (podobnie jak nitrogliceryna). Rozpuszcza się w eterze, wrzącym alkoholu; nierozpuszczalny w wodzie. Wybucha od uderzenia ciężarem 2 kg z wysokości 4 cm. Przy zgazowaniu do CO ilość tlenu aktywnego wynosi 28,3%.

5.2.3. Inne utleniacze organiczne

Ostatnio otrzymano szereg nowych substancji organicznych, które służą jako substancje wybuchowe. Niektóre z nich mają dodatni bilans tlenowy i mogą być użyte jako utleniacze. Jednak większość z nich ma niedomiar tlenu wymaganego dla całkowitego zgazowania. Ponieważ mają dużą zawartość tlenu w cząsteczce i duże ciepło rozkładu, nadają się jako „katalizatory" palenia służące do zwiększenia szybkości spalania i do poprawienia bilansu tlenowego składników w paliwach stałych.

Reasumując należy powiedzieć, że w dziedzinie utleniaczy postęp jest znikomy; większość stosowanych obecnie związków znana już była w ubiegłym stuleciu. Powodem takiego stanu rzeczy jest położenie nacisku głównie na otrzymywanie nowych lepiszczy, podczas gdy rozwój utleniaczy zaniedbano. W ostatnich latach podjęto w wielu krajach badania w tej dziedzinie, zwłaszcza jeśli chodzi o utleniacze organiczne oraz lepiszcza, będące jednocześnie utleniaczami.

6. SKŁADNIKI PALNE

Do składników palnych zalicza się lepiszcza, składniki palne nieorganiczne, plastyfikatory oraz niektóre wypełniacze. Wszystkie wymagają osobnego omówienia oprócz ostatnich. Są to rzadko stosowane substancje, jak mączka drzewna, mąka zbożowa czy żywice naturalne, których własności i skład są cechą indywidualną. Jako wypełniacz stosowana jest również sadza; różne jej rodzaje omówione zostaną z punktu widzenia wpływu na szybkość spalania.

6.1. Lepiszcza

Zasadniczo składnikami wiążącymi mogą być niemal wszystkie znane polimery, polikondensaty czy też naturalne żywice, woski, kauczuki, produkty przerobu ropy naftowej (smoły, paki, asfalty itp.).

Mają one zadanie powiązać wszystkie składniki paliwa tak silnie, aby podczas transportu czy przy uderzeniu spowodowanym zapaleniem paliwa lub pod wpływem innych czynników mechanicznych ładunek nie popękał lub nie zdeformował się. Wymaga się też, aby ziarno nie miało zdolności płynięcia podczas dłuższego przechowywania.

Warunkiem użyteczności lepiszcza jest duża zawartość wodoru w stosunku do węgla, mała azotu i siarki (najlepiej, gdy siarki brak). Ponadto żąda się, aby lepiszcza nie były kruche, dobrze zwilżały pozostałe składniki i miały małą lepkość podczas procesu produkcji paliwa. W gotowym paliwie powinny mieć lepkość bardzo dużą lub nie wykazywać zupełnie własności cieczy.

Użyteczne są następujące substancje: polibuten, polibutadien, poliizobutylen, polietylen, polimetakrylany, nitropolimery, poliuretany, poliamidy, poliestry, poliakrylonitryl, polistyren, tiokole, estry celulozy, etyloceluloza, polichlorek winylu, polioctan wi-

nylu, nitrowane hydroksypolimery, polisiloksany; kopolimery, jak polichlorek winylu-polioctan winylu, butadien-styren, akrylonitryl-styren, butadien-winylopirydyna itp. Niekiedy kruche żywice ulepsza się bardziej plastycznymi np. żywice epoksydowe tiokolami, zaś styren — poliestrami.

Niskotopliwe substancje, jak smoła, pak, asfalt, w celu uniknięcia zalewania przez nie palącej się powierzchni można zagęszczać różnymi substancjami nieorganicznymi. Bardzo dogodna jest zawartość w cząsteczkach lepiszcza pewnej ilości atomów tlenu czy fluoru (chlor niezbyt się nadaje ze względu na wysoki ciężar cząsteczkowy), co pozwala na zmniejszenie ilości utleniacza. Jednak znaczna zawartość tych pierwiastków powoduje wielką trwałość związków, a zatem małą wartość opałową. Dlatego teflon nie nadaje się jako lepiszcze.

Ponadto jeśli w przypadku utleniaczy żądało się dużego ciężaru właściwego, to od składników palnych żąda się małego — w celu zwiększenia stosunku objętości składnika palnego do utleniacza. Jeśli stosunek ten jest mały, wtedy paliwo może mieć niedostateczne własności mechaniczne, a i sposób formowania ziarna jest bardzo utrudniony — niemożliwe jest odlewanie ze względu na bardzo małą płynność. Stosunek wagowy składnika palnego do utleniacza oznacza się przez Φ i nazywa stosunkiem mieszaniny

$$\Phi = \frac{\text{ciężar składnika palnego}}{\text{ciężar utleniacza}} \tag{6.1}$$

Dla przypadku całkowitego spalenia określany jest stechiometryczny stosunek mieszaniny Φ_s

$$\Phi_s = \frac{M_{skł.\,palny}\left(\sum_{I'} I' v_I'\right)_{utl}}{M_{utl}\,(-1)\left(\sum_{I} I v_I\right)_{skł.\,palny}} \tag{6.2}$$

gdzie: I' i I — ilości atomów danego pierwiastka w związku (utleniaczu lub składniku palnym),

v_I' i v_I — wartościowość pierwiastka z uwzględnieniem znaku.

Jeśli składnik palny jest złożony z kilku związków, konieczne jest wyliczenie tzw. wzoru właściwego, czyli ilości gramoatomów poszczególnych pierwiastków w 1 kg składnika palnego; podobnie dla utleniacza. Ponieważ taka ilość gramoatomów i równa się

$$i = \frac{1000 \cdot I}{M}$$

mnożąc przez 1000 licznik i mianownik równania (6.2) i podstawiając i oraz i'

$$\Phi_s = \frac{\left(\sum_I i' v_I'\right)_{utl}}{(-1)\left(\sum_I i\, v_I\right)_{skł.\ palny}}$$

gdzie: i, i' — ilość gramoatomów danego pierwiastka w 1 kg składnika palnego lub utleniacza.

Φ_s daje stosunek składnika palnego do utleniacza przy założeniu, że cały węgiel zostanie utleniony do CO_2, co, jak wiadomo, nie jest korzystne. Φ musi być wobec tego nieco większy od Φ_s. Przy utlenieniu węgla w połowie do CO i w połowie do CO_2 sumarycznie można przyjąć do obliczeń wartościowość węgla równą 3. Tak obliczone Φ_s jest najkorzystniejszym stosunkiem składnika palnego do utleniacza.

Rozbieżność Φ i Φ_s jest charakteryzowana przez stosunek równoważnikowy Φ^*

$$\Phi^* = \frac{\Phi}{\Phi_s}$$

Przy niedomiarze utleniacza $\Phi^* > 1$, przy nadmiarze $\Phi^* < 1$; dąży się, aby $\Phi^* = 1$. Dla większości paliw zawartość składnika palnego waha się od 50 do 10%, czyli Φ wynosi od 1 do 1/9 [7].

Są różne sposoby sporządzania paliw. Po zmieszaniu z utleniaczem i innymi dodatkami monomeryczne ciekłe lepiszcze poddaje się polimeryzacji przez dodawanie odpowiednich katalizatorów. Niektóre żywice (fenolowe) są termoutwardzalne, inne, jak chlorek poliwinylu, poliakrylany, polietylen lub asfalt, są termoplastyczne. Kilka jest nietwardniejących — pozostają miękkie, elastyczne, np. poliizobutylen.

Wymaga się, aby temperatura utwardzania była niewysoka, najlepiej taka jak temperatura otoczenia, co jest zrozumiałe ze względu na zmniejszenie w ten sposób naprężeń termicznych. Konieczne jest, aby w wyniku polimeryzacji czy utwardzania nie zachodziły duże zmiany objętości i nie wydzielały się produkty gazowe w celu uniknięcia naprężeń wewnętrznych oraz wakuoli (pęcherzyków gazu). Aby to osiągnąć, należy używać monomerów o dużych cząsteczkach lub raczej ciekłych polimerów o dużych cząsteczkach, zdolnych do dalszej polimeryzacji czy polikondensacji. Niepożądana jest spontaniczna krystalizacja, mogąca spowodować popękanie ziarna. Lepiszcze nie powinno rozpuszczać utleniacza, gdyż wtedy paliwo ulega szybkiemu starzeniu.

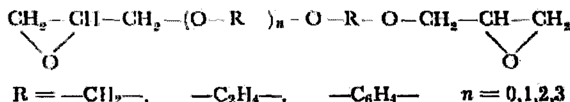
Aby polepszyć bilans tlenowy, często próbuje się wprowadzać do monomerów grupy nitrowe, działają one jednak hamująco na proces polimeryzacji i w wielu przypadkach polimeryzacja nitromonomerów jest niemożliwa. Dlatego stosuje się metodę odwrotną — nitrowanie gotowych polimerów, lecz sposobem tym nie udaje się wprowadzić dużej ilości grup nitrowych. Lepsze wyniki daje estryfikacja kwasem azotowym polimerów o dużej zawartości grup hydroksylowych. Dość łatwo udaje się otrzymać nitropoliuretany. Dają one duży impuls właściwy, lecz obecność grup nitrowych wpływa na zmniejszenie stabilności, proces starzenia jest więc szybszy.

Część lepiszczy paliw złożonych i paliwa koloidalne stanowią układy koloidalne. Ogromne cząsteczki nitrocelulozy czy octanu celulozy stanowią koloidalny roztwór w plastyfikatorze. Zestalenie się takiego paliwa polega na powstaniu struktury żelowej, dlatego przy dużych ciśnieniach i w podwyższonej temperaturze, po zniszczeniu tej struktury, paliwa te można wyciskać, a przy ochładzaniu znów powraca dawna konsystencja.

6.1.1. Żywice epoksydowe ulepszone poliamidami lub tiokolami

Żywice epoksydowe mają bardzo ważną właściwość — doskonałą zdolność lepienia wielu materiałów porowatych i nieporowatych, co jest niezwykle użyteczne przy wiązaniu poszczególnych składników paliw. Jednak po zapoczątkowaniu utwardzania szybko twardnieją całkowicie i starzejąc się stają się kruche, co od razu przekreśla użycie ich jako lepiszczy paliw stałych bez dodatków polepszających własności mechaniczne. Dodatkami może być cały szereg polimerów, jak poliamidy, poliestry, octan poliwinylu, tiokole. Najlepszymi okazały się tiokole i poliamidy. Utworzone z nimi kopolimery posiadają doskonałe własności wiążące, a ponadto zachowują elastyczność w szerokich granicach temperatur (—50°C ÷ 80°C), co nie jest osiągalne (zwłaszcza przy niskich temperaturach) dla innych rodzajów żywic.

Żywice epoksydowe stosowane są w postaci ciekłych produktów kondensacji epichlorowcohydryn z alkoholami alifatycznymi lub aromatycznymi. Są to polietery dwuglicydylowe. W przypadku 1,2-epoksy-3-chloropropanu są to związki typu



Kondensację prowadzi się w obecności NaOH lub BF_3 [107]. Ciekły kondensat poddaje się utwardzaniu. W zależności od składu kondensatu, rodzaju utwardzacza, czasu i temperatury utwardzania można otrzymać żywice o najrozmaitszych własnościach mechanicznych.

Inne używane epichlorowcohydryny to: 1,2-epoksy-4-chlorobutan; 1,2-epoksy-8-bromooktan; 2,3-epoksy-5-chlorododekan; 5,6-epoksy-7-bromoejkozan.

Do kondensacji stosuje się zarówno alkohole aromatyczne, jak i alifatyczne. *Alifatyczne* o 2÷20 atomach węgla i 2÷3 grupach —OH w cząsteczce. Są to m. in.: glikol etylenowy, gliceryna; 1,8-dwuhydroksyoktan; 1,3,5-trójhydroksydodekan; 1,2-dwuhydroksyejkozan; glikol dwuetylenowy, sześcioetylenowy. *Aromatyczne*: rezorcyna, pirokatechina, hydrochinon, etylorezorcyna, dwu(4-hydroksyfenylo)metan (występujący pod nazwą Bisphenol F); dwumetylo-dwu(4-hydroksyfenylo)metan (Bisphenol A); 2,2-dwu(4-hydroksyfenylo)butan; 1,5-dwuhydroksynaftalen; kwas 3,3-dwu(p-hydroksyfenylo)walerianowy; 1,8-dwu(p-hydroksyfenylo)pentadekan.

Najlepszymi do kondensacji są jednak alkohole alifatyczne o 2÷12 atomach węgla i 2 grupach —OH w cząsteczce. Kondensaty z takimi alkoholami mają największe siły spójności (kohezji).

Zdarza się, że produkty kondensacji posiadają zbyt wielką lepkość, będącą przeszkodą przy dalszych operacjach. Stosuje się wtedy rozpuszczalniki, które podczas utwardzania mają również zdolność wchodzenia w reakcję. Są to substancje pokrewne wyżej wspomnianym produktom kondensacji, jak np. eter alliloglicydylowy, eter butyloglicydylowy, eter fenyloglicydylowy (produkty reakcji 1 mola 1,2-epoksy-3-chloropropanu z 1 molem odpowiedniego alkoholu-allilowego, butylowego lub fenolu).

Utwardzaczami dla żywic epoksydowych są aminy I, II, III-rzędowe, np. etylenodwuamina, etylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, metylenodwuanilina, *m*-fenylenodwuamina, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon, dwumetyloaminometylofenol; ciekłe poliamidy z grupami $—NH_2$ i —COOH; bezwodniki kwasowe, np. ftalowy, sześciowodoroftalowy, dodecylobursztynowy, kompleksy trójfluorku boru z aminami; ciekłe polisiarczki organiczne (tiokole).

Utwardzaczy aktywnych, takich jak dwumetyloaminometylofenol, stosuje się 2—3%, natomiast poliamidów używa się 30—50%.

Do kopolimeryzacji z żywicami epoksydowymi najlepszymi okazały się ciekłe poliamidy — produkty reakcji między dimerami lub trimerami kwasów olejowych i dwuaminami lub trójaminami (etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina). Inne przy-

datne tutaj poliamidy to produkty kondensacji następujących składników:

a) *Kwasy wielokarboksylowe* o 2÷36 atomach węgla w cząsteczce: szczawiowy, malonowy, bursztynowy, adypinowy, cetylomalonowy; fumarowy, maleinowy, allilomalonowy, dwulinoleinowy (dimer); ftalowy, 1,3,5-benzenotrójkarboksylowy, etyloftalowy.

b) *Aminy* o przynajmniej dwóch grupach aminowych posiadających chociaż po jednym atomie wodoru przy atomie azotu. Mogą zawierać 2÷5 grup aminowych i 1÷25 atomów węgla, np. etylenodwuamina, trójmetylenodwuamina, czterometylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, czteroetylenopięcioamina, fenylenodwuamina, 2,2-dwu(p-aminofenylo)propan.

c) *Pochodne mocznika*

R_1—NH—CO—NH—R_2 R_1,R_2 — H, łańcuchy węglowodorowe o 1÷12 atomach węgla

np. metylomocznik, etylomocznik, III-rz. butylomocznik, *sym*-dwumetylomocznik, *sym*-dwuetylomocznik, N-etylo-N'-propylomocznik, N-etylo-N'-pentylomocznik, N-propylo-N'-cykloheksylomocznik, *sym*-dwuoktylomocznik, *sym*-dwudodecylomocznik, *sym*-dwufenylomocznik, N-metylo-N'-fenylomocznik, N-metylo-N'-naftylomocznik. Najlepszymi są pochodne mocznika o 3÷15 atomach węgla w cząsteczce i o podstawnikach alifatycznych. Do polikondensacji stosuje się również mieszaniny różnych amin lub pochodnych mocznika.

Oprócz poliamidów jako dodatek do żywic epoksydowych znajdują też zastosowanie kopolimery poliestrowo-poliamidowe. Kwas wielokarboksylowy poddaje się częściowej estryfikacji alkoholem wielowodorotlenowym, a powstały poliester, zawierający jeszcze pewną ilość grup —COOH, poddaje się kondensacji z wieloaminą lub pochodną mocznika. Np. prowadzi się estryfikację kwasu sebacynowego z glikolem polietylenowym (c. cz. 400) w stosunku molowym 2 : 1. Produkt estryfikacji reaguje z *sym*-dwumetylomocznikiem dając kopolimer poliester-poliamid.

Po wymieszaniu obu żywic — epoksydowej i poliamidowej lub poliamidowo-poliestrowej oraz po wprowadzeniu utleniacza i dodatków, mieszaninę utwardza się w granicach temperatur 20÷90°C, a najlepiej 20÷70°C.

Żywice epoksydowo-poliamidowe, jak już wspomniano, wykazują dobrą wytrzymałość na zerwanie w dużym przedziale temperatur, co pokazuje poniższy przykład.

Sporządzono cztery żywice o składzie:

		cz. wag.
A	Araldit 502	50
	Versamid 125	50
	Trój(dwumetylo-aminometylo)fenol	3
B	Araldit 502	50
	Versamid 125	50
C	Araldit 502	60
	Versamid 125	40
D	Araldit 502	70
	Versamid 125	30

Araldit 502 - kondensat epichlorohydryny z dwumetylo-dwu-(p-hydroksyfenylo)metanem.

Versamid 125 - poliamid z reaktywnymi grupami aminowymi.

Utwardza się je w temperaturze pokojowej. Do badań używano taśm o wymiarach 2,5 mm grubości i 13 mm szerokości. Własności mechaniczne tych żywic podaje tabl. 6.1.

Tablica 6.1

Własności niektórych żywic epoksydowo-poliamidowych

Żywica	— 54°C		26°C		74°C	
	Wytrzymałość na zerwanie [kG/cm²]	Wydłużenie [%]	Wytrzymałość na zerwanie [kG/cm²]	Wydłużenie [%]	Wytrzymałość na zerwanie [kG/cm²]	Wydłużenie [%]
A	218	5	158	78	10	17
B	232	4	197	35	11	32
C	148	4	352	33	42	48
D	88	2,5	337	13	24	46

Jak widać najlepsze własności wykazuje żywica C o składzie 60% żywicy epoksydowej i 40% poliamidowej.

Żywice epoksydowo-poliamidowe szczególnie nadają się do inhibitowania powierzchni ładunku (mającego na celu ograniczenie powierzchni palenia), gdyż doskonale wiążą się z innymi żywicami jak również ze ściankami pojemnika. Zachowują przy tym elastyczność w dużym przedziale temperatur, przez co nie grozi popękanie ani odstawanie warstwy nałożonej od ładunku. W celu polepszenia wytrzymałości na zerwanie w temperaturach wyższych od pokojowej stosuje się impregnowanie żywicami epoksydowo-poliamidowymi tkanin lub materiałów porowatych

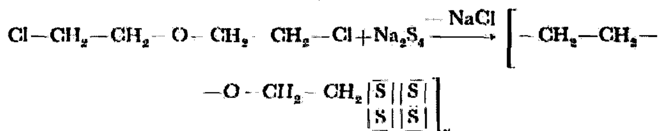
utworzonych z poliamidu, poliakrylonitrylu, metakrylanów, poliestrów, polietylenu, octanu celulozy, etylocelulozy, polichlorku winylu, polistyrenu czy bawełny. Tkaniny takie używa się często w kilku warstwach. Utworzone w ten sposób pokrycia zachowują wysoką adhezję i elastyczność żywic epoksydowo-poliamidowych, a zyskują na wytrzymałości na zerwanie w temperaturach podwyższonych. Są też bardzo odporne na ciągłe i gwałtowne zmiany temperatur. Np. taśma składająca się z trzech warstw tkaniny poliamidowej impregnowanej wyżej wspomnianą żywicą C i utwardzona wykazuje własności [108, 109]:

	—54°C	27°C	74°C
Wytrzymałość na zerwanie [kG/cm²]	661	633	422
Wydłużenie [%]	36	39	52

Doskonale również polepszają własności żywic epoksydowych tiokole.

Tiokole są to tioplasty powstałe przez polikondensację wielosiarczku sodowego z dwuchlorowcopochodnymi węglowodorów, eterów itp.

Np. tzw. tiokol B z eteru β, β'-dwuchlorodwuetylowego



Zależnie od produktów wyjściowych i od stopnia polikondensacji można otrzymać zarówno polimery stałe, jak i ciekłe.

Polikondensaty ciekłe można uzyskać również przez częściową redukcję stałych. Wówczas długie łańcuchy zakończone są grupami tiolowymi —SH.

Celem polepszenia własności mechanicznych poddaje się tiokole odsiarkowaniu. Mianowicie pod działaniem ługów zostają odszczepione atomy siarki związane koordynacyjnie [8].



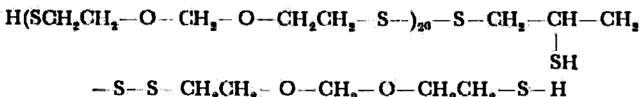
Najlepiej gdy R jest długim łańcuchem węglowodorowotlenowym, gdyż wtedy zmniejsza się procentowa zawartość siarki, która jest niedogodna z powodu małej kaloryczności oraz tworzenia produktów spalenia o dużym ciężarze cząsteczkowym (SO_2 — c. cz. 64).

Najbardziej znanymi są tiokole oznaczone LP-2 i LP-3. Tiokol LP-2 jest dwusiarczkiem otrzymywanym z dwuchlorodwuetoksymetanu (98%)



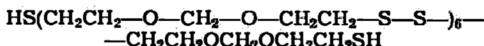
$$Cl—CH_2CH_2—O—CH_2—O—CH_2CH_2Cl$$

i z 1,2,3,-trójchloropropanu (2%), który ma za zadanie sieciowanie przestrzenne. Powstaje polikondensat o schematycznym wzorze



$$H(SCH_2CH_2—O—CH_2—O—CH_2CH_2—S—)_{20}—S—CH_2—\underset{\underset{SH}{|}}{CH}—CH_2$$
$$—S—S—CH_2CH_2—O—CH_2—O—CH_2CH_2—S—H$$

Tiokol LP-3 jest podobny, lecz ma trzykrotnie mniejszy ciężar cząsteczkowy



$$HS(CH_2CH_2—O—CH_2—O—CH_2CH_2—S—S—)_6—$$
$$—CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SH$$

Wulkanizatorami dla tych tiokoli są najczęściej dwuoksym p-chinonu i PbO_2. Przyspieszacze to kwas salicylowy, maleinowy, $ZnCrO_4$, dwufenyloguanidyna. Plastyfikatory — furfural, fenol, jedno- i dwunitropropan, dwu(metoksyetoksyetylo)azelainian, o-nitrodwufenyl [45].

Utwardzanie ciekłych tiokoli polega na utlenieniu grup R—SH do R—S—S—R. Ze względu na duże liniowe wymiary cząsteczek ciekłych tiokoli utwardzenie to nie daje prawie wcale zmian objętościowych. Można więc w ten sposób formować ziarno o bardzo dużych wymiarach (nawet ∾ 4 metry średnicy), bez wystąpienia naprężeń. I to jest największa i decydująca zaleta użycia tiokoli jako lepiszcza w paliwach stałych. Obecnie już raczej nie używa się tiokoli samodzielnie, a ulepsza się nimi inne żywice, zwłaszcza żywice epoksydowe.

Tiokole zdolne są do tworzenia z żywicami epoksydowymi wiązań poprzecznych, co daje dobrą wytrzymałość na uderzenie. Reakcje powstawania tych wiązań są katalizowane przez aminy:

dwumetyloaminometylofenol	— DMP—10
trójdwumetyloaminometylofenol	— DMP—30
dwuetylenotrójamina	— DET
benzylodwumetyloamina	— BDA

Amin tych używa się w ilości 10% w stosunku do żywicy epoksydowej. Dzięki polisiarczkom uzyskuje się większe wydłużenie, mniejszą wrażliwość na uderzenie i mniejszą kruchość [46] (tabl. 6.2).

Tablica 6.2

Wpływ tiokolu na własności żywic epoksydowych

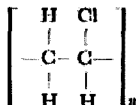
Lp.	Tiokol LP-3 w cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy epoksyd. +10 cz. wag. DMP-30	Wytrzymałość na rozciąganie [kG/cm²]	Wydłużenie [%]	Współcz. rozszerz. cieplnej [cm/cm $^{\circ}C \cdot 10^{5}$]
1	0	246	0,25	4,5
2	25	387	1	5,5
3	33	457	2	6,0
4	50	506	5	7,5
5	75	216	7	10,0
6	100	165	10	13,5
7	200	10,5	300	15,0

Dane dla mieszanin utwardzanych przez 7 dni w 25°C

Utwardzanie w pokojowej temperaturze prowadzi się 24÷36 godzin, a optimum własności otrzymuje się po 7 dniach. Utwardzanie w 121°C trwa około 1 godziny.

6.1.2. Żywice winylopochodne

Chlorek poliwinylu

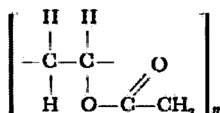


otrzymuje się przez polimeryzację chlorku winylu $ClHC = CH_2$, który można uważać jako ester chlorowodoru i alkoholu winylowego. Chlorek winylu otrzymuje się przez działanie w fazie gazowej chlorowodorem na acetylen. Spolimeryzowany produkt znajduje się w handlu głównie jako biała sproszkowana substancja. Ze względu na taniość produktów wyjściowych jak i prostotę operacji jest to jeden z najtańszych polimerów.

Najlepsze lepiszcza do paliw stałych przygotowuje się przez zmieszanie 1 cz. wag. chlorku poliwinylu z 1 cz. wag. plastyfikatora. Utwardzanie zachodzi w 160—175°C w ciągu kilku minut. W celu zwiększenia trwałości należy dodać stabilizatora pochłaniającego HCl, którego wydzielenie nawet w małych ilościach powoduje rozkład polimeru.

Chlorek poliwinylu jest termoplastyczny, a elastyczność zachowuje od —50°C do ∾60°C. Jednak ma poważną wadę w postaci dużej zawartości chloru (56%), który mając duży ciężar atomowy zwiększa bardzo niekorzystnie średni ciężar cząsteczkowy produktów spalenia. Dlatego chlorek poliwinylu jest stosowany coraz rzadziej w paliwach rakietowych [37, 47, 48].

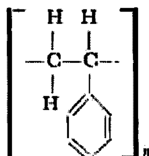
Octan poliwinylu



może być stosowany sam jako lepiszcze, lecz lepiej w mieszaninie z innymi substancjami lub jako kopolimer. Np. z dodatkiem 28% kopolimeru styren-akrylonitryl, oprócz którego można dodawać jeszcze asfaltu [49]. Najczęściej jednak spotyka się kopolimer 10% octanu winylu i 90% chlorku winylu (Vinylit VYNU itp.) [37, 50].

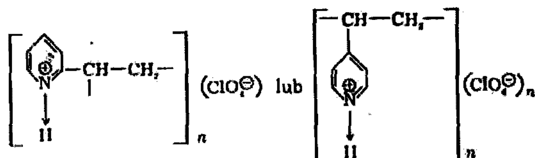
Azotan alkoholu poliwinylowego otrzymuje się przez nitrowanie alkoholu poliwinylowego w roztworze kwasu siarkowego w temp. 40—50°C. Otrzymany produkt łatwo proszkuje się, mięknie w t. 40—50°C. Maksymalnie można wprowadzić 13,5÷14,5% azotu. Azotan alkoholu poliwinylowego jest łatwopalny; nie jest zbyt trwały. Może być stosowany jako dodatek do innych lepiszczy, jednak dość rzadko [36], gdyż nie ma dobrych własności wiążących.

Polistyren



Styren, czyli winylobenzen, otrzymuje się przez odwodornienie etylobenzenu pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt polimeryzacji jest termoplastyczny, lecz tak kruchy, że łatwo można go poddać zmieleniu. Wynika z tego, że sam polistyren nie może być lepiszczem. Natomiast używane są liczne kopolimery, jak styren-butadien, styren-ester nienasycony, styren-akrylonitryl itp.

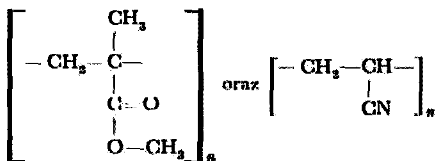
Nadchloran poliwinylopirydyny



Przez polimeryzację 2-winylopirydyny lub 4-winylopirydyny otrzymuje się odpowiednie polimery, które same jednak nie znajdują zastosowania. Natomiast są wzmianki o stosowaniu nadchloranów tychże polimerów.

Sól kwasu nadchlorowego i poli-2-winylopirydyny jest substancją stałą o t. t. 85°C, łatwo pali się w nieczynnej atmosferze. Sól ta jest krucha, lecz w obecności nitrogliceryny staje się masą termoplastyczną [51].

Polimetakrylan metylu i poliakrylonitryl

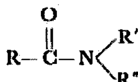


Polimetakrylan metylu może być używany jako lepiszcze, gdyż ma doskonałe własności wiążące, jego roztwory w plastyfikatorach wykazują dużą lepkość, jest wytrzymały na uderzenie. Monomer łatwo polimeryzuje przy podgrzewaniu, najlepiej z jakimś katalizatorem polimeryzacji (nadtlenek benzoilu).

Poliakrylonitryl stosowany jest rzadziej, gdyż monomer jest substancją toksyczną, trzeba więc przy polimeryzacji zachować wielką ostrożność.

Zarówno metakrylan metylu, jak i akrylonitryl są bardzo kosztowne i z tego powodu same nie są używane w paliwach rakietowych, a raczej jako kopolimery. Nieraz celem lepszego związania cząstek paliwa dodaje się je w małych ilościach obok innej substancji wiążącej [52, 53].

Do grupy tej zaliczamy produkty amonolizy chlorków kwasowych, w których przynajmniej jeden reagent ma podwójne wiązanie. Są to amidy i uretany, w których stosunek tlenu do węgla O : C jest mniejszy od 1 : 6, a które wyraża wzór ogólny



gdzie: R—H, alkenyl lub alkenoksyl,
R'—H, niższy alkil, niższy alkenyl lub — NO_2,
R"—H, niższy alkil, niższy alkenyl.
Co najmniej jedno R jest nienasycone.

W szczególności są to związki: 1) amid N,N-dwumetyloakrylowy, 2) amid N-metyloakrylowy, 3) amid N-nitro-N-metyloakrylowy, 4) amid akrylowy, 5) amid N,N-dwuallilomrówkowy, 6) N,N-dwumetylokarbaminian winylu.

1, 2, i 5 otrzymuje się przez kondensację aminy z chlorkiem kwasowym, 3 — przez nitrowanie N-metyloakryloamidu kwasem azotowym, 6 — przez reakcję aminy z chlorkiem nienasyconego oksykwasu.

Związki te mają bardzo ciekawą właściwość. W stanie monomerycznym rozpuszczają od 5÷30% utleniacza z grupy nadchloranów, azotanów i chloranów amonu i amin takich jak: CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)NH-C_6H_5$, $(CH_3)_2N-C_6H_5$, $NH_2-C_6H_5$, $(CH_3)_4N^{\oplus}$, $(C_2H_5)_3N$, $(CH_3)_2N-CH_2-C_6H_5$, $(CH_3)_3N^{\oplus}-CH_2-C_6H_5$

Przy czym podczas polimeryzacji rozpuszczony utleniacz wydziela się w postaci bardzo subtelnej zawiesiny. Wprowadzony więc do monomeru utleniacz częściowo jest rozpuszczony, częściowo zdyspergowany, dzięki czemu można wprowadzić go więcej o ilość rozpuszczoną, co stanowi zwykle kilka procent paliwa. Ponieważ podczas polimeryzacji część rozpuszczona wydziela się, paliwo tak przygotowane nie przeczy zasadzie, że utleniacz powinien być nierozpuszczalny w lepiszczu.

Do monomeru mogą być też wprowadzone w małych ilościach inne związki nienasycone, jak styren, akrylan metylu, akrylonitryl itp. Jednak ze wzrostem ich zawartości rozpuszczalność utleniacza maleje. Dlatego powyższych związków nie dodaje się więcej jak 25% w stosunku do lepiszcza.

Polimeryzację przeprowadza się w 25—100°C, najlepiej poniżej 60°C z zastosowaniem powszechnie używanych katalizatorów polimeryzacji, jak nadtlenki organiczne. Tabl. 6.3 przedstawia własności roztworów azotanu amonowego w monomerycznym N,N-dwumetyloakryloamidzie.

Tablica 6.3

Rozpuszczalność NH_4NO_3 w N,N-dwumetyloakryloamidzie

N,N-dwumetyloakryloamid [%]	NH_4NO_3 [%]	temp. krzepnięcia [°C]
100	0	−25 ÷ −26
96,85	3,13	−27
91,90	8,10	−32
84,94	15,06	nie krzepną
81,03	18,97	jeszcze przy −75°C
75,06	24,94	24,9
74,14	25,86	40

W 25°C w N,N-dwumetyloakryloamidzie rozpuszczalność azotanu amonowego (NH_4NO_3) wynosi 25%, a nadchloranu amonowego (NH_4ClO_4) 32%. Ponadto roztwory te łatwo polimeryzują [54].

6.1.4. Alkohol furfurylowy

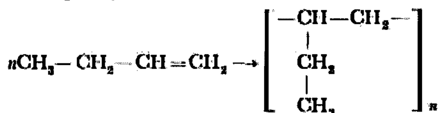
Przez kondensację alkoholu furfurylowego z wydzieleniem wody otrzymuje się kondensat, który z kolei ma zdolność do polimeryzacji nawet w obecności związków nitrowych. Jest to bardzo ważna właściwość, gdyż obecność grup nitrowych uniemożliwia polimeryzację większości monomerów. Jest to więc jeden z nielicznych wyjątków. Dzięki takiemu zachowaniu się kondensatu do paliwa można wprowadzać wysokoenergetyczne nitrozwiązki, jak czteroazotan pentaerytrytu, heksogen, czteronitrobutan itp., bez szkodliwego działania na przebieg utwardzania.

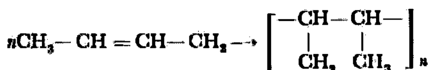
Polimeryzacja kondensatu następuje za pomocą podwójnych wiązań pierścienia furanowego pod wpływem mocnych kwasów, zasad lub soli słabych zasad i mocnych kwasów, jak: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, NaOH, KOH, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ itp., w temperaturze pokojowej. Kondensat alkoholu furfurylowego jest produktem handlowym pod nazwą Duralon [55].

Produkty polimeryzacji butadienu, butenu, izobutylenu, izoprenu, chloroprenu są podobne budową i własnościami do kauczuku naturalnego

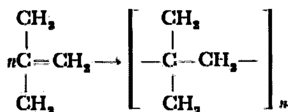


Polimery, które posiadają wiązania podwójne (jak w kauczuku), mogą być przestrzennie sieciowane przy pomocy wulkanizatorów i tracą wówczas termoplastyczność. Natomiast polimery, które tych wiązań nie posiadają, jak polibuten lub poliizobutylen, pozostają termoplastyczne

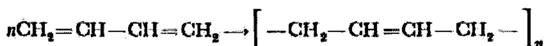




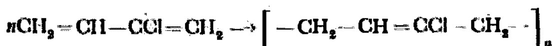
polibuteny



poliizobutylen



polibutadien



polichloropren

Wszystkie te polimery mają dobre własności elastyczne, jednakże w ich skład wchodzi tylko węgiel i wodór (niekiedy chlor). Dlatego też w celu całkowitego zgazowania potrzebna jest bar-

dzo duża ilość utleniacza, przewyższająca 80%, przy której to zawartości własności paliwa pod względem mechanicznym stają się już niezadowalające [56].

Dogodny w użyciu jest poliizobutylen, gdyż wystarcza zmieszać go na gorąco z utleniaczem oraz dodatkami i po ostygnięciu tworzy gotowe paliwo. Jednak wysoka cena poliizobutylenu wyklucza stosowanie go na większą skalę, chociaż spotyka się wzmianki o użyciu go w niektórych rakietach. Tak np. rakieta Skylark ma paliwo o składzie:

nadchloran amonu NH_4ClO_4
pikrynian amonu
poliizobutylen
i impuls właściwy 177 sek [56, 57, 58].

Spolimeryzowany chloropren znany jest pod nazwą neoprenu. Wprawdzie wspomina się marginesowo o jego stosowaniu, jednak dość rzadko, zawiera bowiem dużą procentową zawartość chloru, który znacznie zwiększa średni ciężar cząsteczkowy gazów wylotowych [39, 58, 59].

Polibutadien oraz inne polidieny mogą być używane samodzielnie jako lepiszcza, lecz, jak już wspomniano, nie można wprowadzić do nich stechiometrycznej ilości utleniacza. Wynika z tego, że impulsy właściwe takich paliw nie będą wysokie, zwłaszcza przy stosowaniu azotanu amonowego, który w porównaniu z nadchloranem amonowym zawiera mniejszą ilość aktywnego tlenu w jednostce objętości, a więc zwiększy rozbieżność między potrzebną ilością stechiometryczną utleniacza a jego rzeczywistą zawartością.

Niektóre źródła podają najwyższą zawartość 80% NH_4NO_3 w paliwach z lepiszczem polibutadienowym (10%) oraz 10% dodatków takich, jak katalizatory palenia, sadza, plastyfikator, wulkanizator, podczas gdy do zgazowania paliwa polibutadienowego potrzeba około 91% azotanu amonowego.

Aby móc wprowadzić stechiometryczne ilości utleniacza, należy zwiększyć zdolności wiążące polidienów. Uzyskuje się to przez kopolimeryzację z innymi związkami nienasyconymi lub przez dodatek pewnego rodzaju paków.

6.1.6. Kopolimery dienów i alkenów z innymi nienasyconymi monomerami

Do najważniejszych kopolimerów należą połączenia dienów z pochodnymi winylopirydyny, winylochinoliny i winyloizochinoliny. Są to substancje kauczukopodobne dające się wulkanizo-

wać, mające doskonałe własności mechaniczne nawet przy dużej zawartości substancji zdyspergowanych. Nic dziwnego, że ostatnio należą do lepiszczy jak najbardziej polecanych i „modnych", a nawet górują nad poliuretanami.

Do kopolimeryzacji stosowane są następujące dieny: butadien-1,3; izopren; piperylen; metylopentadien; 2-metylo-butadien-1,3; 2,3-dwumetylobutadien-1,3; chloropren; pochodne alkoksy i inne, jak 2,3-dwumetyloheksadien-1,3; fenylobutadien; 2-metoksy-3-etylobutadien, 2-etoksy-3-etyloheksadien-1,3; 2-cyjanobutadien-1,3.

Najczęściej używa się dienów od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce. Mogą być też stosowane mieszaniny dienów, np. butadien-1,3 z izoprenem.

N-zasady heterocykliczne powinny zawierać tylko jedną grupę

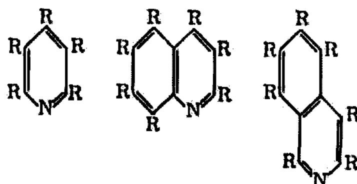


jest to grupa winylowa lub α-metylowinylowa, czyli izopropenylowa.

Mogą być stosowane różne pochodne N-zasad heterocyklicznych, lecz całkowita ilość węgli w łańcuchach przyczepionych do węgli pierścienia nie może przekraczać liczby 15, gdyż ze wzrostem grup alkilowych zmniejsza się szybkość kopolimeryzacji.

Związki podstawione grupami $—CH_3$ i $—C_2H_5$ dostępne są w handlu.

Stosowane pochodne N-zasad heterocyklicznych ogólnie przedstawiają wzory



gdzie R — wodór lub grupy: alkilowa, winylowa, α-metylowinylowa, alkoksylowa, halogenkowa, hydroksylowa, cyjanowa, aryloksylowa, arylowa oraz kombinacje tych grup jak: halogenoalkilowa, alkilarylowa, hydroksyloarylowa itp.

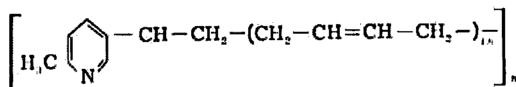
W szczególności są to związki:

2-winylopirydyna
2-metylo-5-winylopirydyna
2,3,4-trójmetylo-5-winylopirydyna
3-etylo-5-winylopirydyna
2-izopropylo-4-nonylo-5- winylopirydyna
2-metylo-5-undecylo-3-winylopirydyna
2,4-dwumetylo-5,6-dwupentylo-3-winylopirydyna
2-decylo-5-(α-metylowinylo)pirydyna
2-winylo-3-metylo-5-etylopirydyna
2-metoksy-4-chloro-6-winylopirydyna
2-(α-metylowinylo)-4-hydroksy-6-cyjanopirydyna
2-cyjano-5-(α-metylowinylo)pirydyna
3-winylo-4-metylopirydyna
3-winylo-5-(hydroksyfenylo)pirydyna
2-winylo-4-etylochinolina
2-metylo-4-nonylo-6-winylochinolina
4-(α-metylowinylo)-8-dodecylochinolina
1,6- dwumetylo-3-winyloizochinolina
2-winylo-4-benzylochinolina
3-winylo-5-chloroetylochinolina
3-winylo-5,6-dwuchloroizochinolina
2-winylo-6-etoksy-7-metylochinolina
3-winylo-6-hydroksymetyloizochinolina
1-winyloizochinolina.

2-winylo-5-etylopirydyna
4-winylopirydyna
3,4,5,6-czterometylo-2-winylopirydyna
2,6-dwuetylo-4-winylopirydyna
5-winylopirydyna
2-(α-metylowinylo)pirydyna
3-winylo-5-etoksypirydyna
2-winylo-4,5-dwuchloropirydyna
2-winylo-4-fenoksy-5-metylopirydyna
2-winylochinolina
3-winylo-6,7-dwu(n-propylo)chinolina
3-winyloizochinolina

Najkorzystniejszy jest kopolimer 90% butadienu-1,3 z 10% 2-metylo-5-winylopirydyny, czyli mniej więcej na jedną czą-

steczkę 2-metylo-5-winylopirydyny przypada około 18 cząsteczek butadienu. Schematycznie kopolimer ten wygląda następująco:



aczkolwiek ilość cząstek butadienu między pierścieniami pirydyny jest zmienna w zależności od chwilowych stężeń i rozmieszczenia cząsteczek obu składników w danym miejscu w momencie kopolimeryzacji.

Kopolimer ten oznaczany jest 90/10 Bd/MVP.

Co do ilości obu składników kopolimerów — jedni zalecają 75—95% dienów i 5—25% N-zasad heterocyklicznych [39, 60], inni odpowiednio 50—95% i 5—50% [36, 61].

Możliwe jest też stosowanie trzech składników. Wtedy 50% ilości dienów zastępuje się styrenem, akrylonitrylem itp. [39, 60].

Polimeryzację przeprowadza się w masie lub emulsji. Pożądane jest podczas koagulacji dodawać do 35 części sadzy na 100 części komonomeru.

W celu utwardzenia stosuje się różne środki wulkanizujące lub czwartorzędujące oraz utwardzacze.

Wulkanizatory nie różnią się od używanych w kauczukach naturalnych czy sztucznych. Są to przede wszystkim siarka, GMF-dwuoksym p-chinonu itp.; przyspieszaczami są dwufenyloguanidyna, pochodne dwutiokorbaminianów, jak Butyl Eight czy SA-113 lub pochodne benzotiazolu, jak NOBS Special, a ze związków nieorganicznych — tlenek cynku ZnO i tlenek magnezu MgO.

Temperatura utwardzania waha się w granicach 21÷121°C i w zależności od temperatury czas utwardzania wynosi od 3 godzin do 28 dni.

Środki czwartorzędujące są to związki współdziałające z azotem pierścienia pirydynowego czy innej N-zasady heterocyklicznej. Są to halogenki alkilowe, jak jodek metylu, bromek metylu; halogenki alkilenowe, jak jodek metylenu, bromek etylenu; podstawione alkany, jak chloroform, bromoform; alkilosiarczany, jak siarczan metylu i inne, np. chlorek benzoilu, benzenosulfonian metylu, chlorek benzylidynu, chlorek benzalu, chlorek benzylu, sześciochloro-p-ksylen itp. [62]. Temperatura czwartorzędowania stosowana jest w zakresie od 0 do 175°C.

Stwierdzono, że doskonałymi utwardzaczami kopolimerów dienów z heterocyklicznymi N-zasadami są sole niklu i kobaltu w obecności tlenku magnezu lub cynku. Sole te powodują na-

tychmiastowe utwardzenie, jeśli użyje się je w małych ilościach. Efektywne są tylko związki rozpuszczalne w wodzie, a więc chlorki, azotany, siarczany itp.

Soli tych dodaje się od 0,05 do 10 części wagowych na 100 cz. wag. paliwa, a najlepiej od 0,5 do 5 cz. wag. Czas utwardzania może być kontrolowany od pół minuty do 8 godz. w zakresie temperatur 29,5÷85°C.

Konieczne jest utworzenie kopolimeru przed dodaniem soli niklu i kobaltu, gdyż sole te tworzą związki kompleksowe z heterocyklicznymi N-zasadami, które to kompleksy nie mają już zdolności utwardzania.

Dla przykładu, paliwo o składzie (w częściach wagowych) 83,5 cz. NH_4NO_3; 16,5 cz. składnika palnego i 4 cz. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ po dodaniu 1 cz. bezwodnego chlorku niklawego $NiCl_2$ na 100 cz. mieszaniny zostaje natychmiast utwardzone. Składnik palny tego paliwa ma skład:

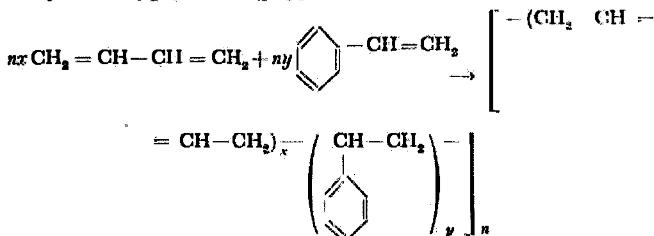
100 cz. 90/10 kopolimeru butadienu z 2-metylo-5-winylopirydyną,
22 cz. sadzy,
20 cz. plastyfikatora ZP-211 (p. 6.3),
3 cz. fleksaminy jako stabilizatora (p. 7.1.2),
3,3 cz. MgO,
2 cz. błękitu Milori jako katalizatora szybkości spalania (p. 7.2.1).

Natomiast 18 cz. tego samego składnika palnego z 82 częściami NH_4NO_3 bez utwardzacza nie ulega utwardzeniu po 48 godzinach ogrzewania w 82°C. W paliwie o składzie 18 cz. składnika palnego, 82 cz. NH_4NO_3 i 2 cz. błękitu Milori po 12-godzinnym ogrzewaniu w 82°C wytrzymałość na rozciąganie wzrasta zaledwie dwukrotnie. Dwukrotnie wzrasta również wytrzymałość na rozciąganie przy ogrzewaniu w 82°C przez 24 godziny paliwa o składzie 18 cz. składnika palnego, 82 cz. NH_4NO_3, 2 cz. błękitu Milori i 0,5 cz. MgO. Kompleks chlorku niklawego z 2-metylo-5-winylopirydyną dodany w ilości 2 cz. na 100 cz. paliwa nie powoduje utwardzenia po 24 godzinach w 82°C (wytrzymałość na rozciąganie wzrasta zaledwie o $^1/_4$).

Widać z powyższego, że sole niklu i kobaltu są doskonałymi utwardzaczami i mogą być używane w pokojowej temperaturze, co jest bardzo ważne ze względu na uniknięcie naprężeń termicznych [63].

Składniki palne z kopolimerami dienów i N-zasad można ulepszyć przez dodatek specjalnego rodzaju paków. Wówczas udaje się wprowadzić jeszcze większe ilości utleniacza, przy czym paliwo zachowuje doskonałe własności mechaniczne.

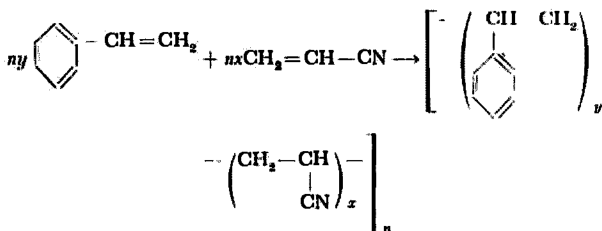
Do innych często spotykanych kopolimerów należy butadien-1,3 ze styrenem, nazywany kauczukiem GR-S, Buna S, Buna SS w zależności od stosunku obu składników. Kopolimer ten schematycznie wygląda następująco:



Kauczuk GR-S zawiera od 1 lub 2 do 25% styrenu, a najlepszy jest GR-S 1505 o składzie 90% butadienu i 10% styrenu. Kopolimeryzacja zachodzi tu łatwo już w 5°C wobec katalizatora — aktywowanego tlenku żelaza.

Kopolimer ten wulkanizuje się jak inne kauczuki syntetyczne czy naturalne. Jest używany w wielu paliwach rakietowych [39, 58, 59, 61, 64].

Stosowany jest też kopolimer styrenu z akrylonitrylem, często modyfikowany asfaltem, o schematycznym wzorze

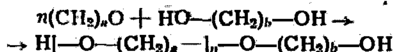


Najczęściej jego skład wynosi 15÷40% molowych akrylonitrylu i 60÷85% molowych styrenu, najlepiej jednak 29% molowych akrylonitrylu i 71% molowych styrenu [39, 49 65].

Z innych stosowanych kopolimerów należy wymienić izobutylen-izopren [58], kwas akrylowy — butadien (pierwszy stopień rakiety Minuteman z utleniaczem NH_4ClO_4 i z pyłem glinowym) [66].

6.1.7. Poliestry oraz ich kopolimery

Poliestry są to produkty kondensacji kwasów dwukarboksylowych z alkoholami dwu- lub więcej wodorotlenowymi, przy czym najczęściej stosowanymi alkoholami są bogate w tlen (z wiązań eterowych) produkty polimeryzacji tlenku etylenu lub innych tlenków alkilenowych z glikolami, czyli tzw. poliglikole



$$n(CH_2)_aO + HO—(CH_2)_b—OH \rightarrow$$
$$\rightarrow H[—O—(CH_2)_a—]_n—O—(CH_2)_b—OH$$

Przy czym a, b — 2,3, n = 1,2 itd. aż do uzyskania M = 300÷450 Najczęściej stosuje się glikol odpowiadający tlenkowi alkilenowemu i wtedy $a = b$.

Jako lepiszcza stosuje się nie same estry, lecz ich kopolimery z olefinami. Aby taka kopolimeryzacja była możliwa, poliester powinien posiadać pewien stopień nienasycenia. Uzyskuje się to przez wprowadzenie pewnej ilości kwasów nienasyconych, zwykle w ilości 10 do 30% wszystkich kwasów użytych do polikondensacji. Kwas rozpuszcza się w poliglikolu i ogrzewa w dwóch etapach:

a) poniżej 150°C i b) 150÷200°C.

Przynajmniej 70% teoretycznej ilości wody powinno być usunięte. Ilość oddestylowanej wody jest miarą postępu poliestryfikacji. Ogrzewanie trwa 6÷30 godzin. Pod koniec redukuje się ciśnienie.

Ciężar cząsteczkowy poliestru zależy od:

a) stosunku molowego alkoholu do kwasu,
b) stopnia przereagowania (wskazuje ilość wody),
c) ciężaru cząsteczkowego alkoholu i kwasu.

Najlepiej, gdy oddestyluje 80% wody. Im większy nadmiar alkoholu, tym bardziej kompletna reakcja. Przy 20% mol. nadmiarze alkoholu reakcja zachodzi w 85—95%. Przy 30% mol. nadmiarze alkoholu w 90—100%. Dlatego najczęściej stosuje się 20% mol. nadmiar alkoholu.

Monomeru olefinowego używa się w ilości 1 : 4 do 1 : 1 w stosunku do poliestru. Najczęściej bierze się 50% olefin i 50% poliestru.

Przy większej ilości wiązań poprzecznych żywice te są termoutwardzalne, przy mniejszej — termoplastyczne. Utwardzanie zachodzi w 104°C. Obecność olefin przyczynia się do sieciowania przestrzennego.

Katalizatory kopolimeryzacji: wodoronadtlenek III-rz. butylu, wodoronadtlenek kumenu, nadtlenek benzoilu, nadtlenek laurylu, nadtlenek acetobenzoilu, nadtlenek dwu(III-rz. butylu), nadtlenek

metyloetyloketonu, 1-wodoronadtlenek cykloheksanolu, nadtlenki cykloalkanowe. Niektóre katalizatory, jak 1-wodoronadtlenek cykloheksanolu oraz wodoronadtlenek kumenu, mają zdolność wywołania polimeryzacji w temperaturze pokojowej. Ilość katalizatora 0,5%.

Przyspieszaczami polimeryzacji są sole kobaltu, a zwłaszcza naftenian kobaltu.

Duża zawartość tlenu w żywicach poliestrowych ma tę zaletę, że stechiometryczną ilość tlenu potrzebnego do ich utlenienia można uzyskać przy mniejszej zawartości utleniacza niż na przykład w przypadku kauczuków syntetycznych czy naturalnych. Wadą tych żywic jest jednak często zbyt duża kruchość. Przeciwdziałać temu mogą niektóre frakcje ciekłych nasyconych poliestrów, które okazały się doskonałymi plastyfikatorami, a czasami też oddziałują jak środki powierzchniowo czynne.

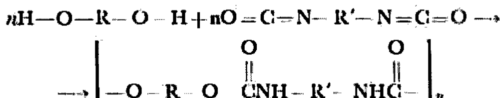
Do poliestryfikacji stosuje się następujące *kwasy:* szczawiowy, malonowy, bursztynowy, glutarowy, adypinowy, pimelinowy, sebacynowy, azelainowy; *kwasy nienasycone:* maleinowy, fumarowy, cytrakonowy, mezakonowy, itakonowy itp., a także *bezwodniki:* itakonowy, ftalowy.

Z alkoholi wielowodorotlenowych stosuje się: glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol propylenowy, glicerynę, erytryty, pentaerytryty, arabit, adonit, ksylit, mannit, sorbit, dulcyt, persit, wolamit, a także glikole polietylenowy i polipropylenowy.

Olefiny, które poddaje się kopolimeryzacji z poliestrami, to przede wszystkim styren, a następnie octan winylu, akrylany, metakrylany, akrylonitryl, glikolan dwuallilowy, dwuglikolan dwuallilowy, dwuakrylan glikolu dwuetylenowego, akrylan glikolu etylenowego, dwuallilowęglan glikolu dwuetylenowego, ftalan dwuallilowy, maleinian dwuallilowy, dwuakrylan glikolu propylenowego, dwuakrylan butandiolu-1,3; propylen, butadien itp. [5, 67, 68, 69].

6.1.8. Poliuretany

Poliuretany powstają w wyniku reakcji dwuizocyjanianów z alkoholami dwu- lub więcej wodorotlenowymi, w zależności od czego otrzymuje się polimery liniowe lub przestrzenne

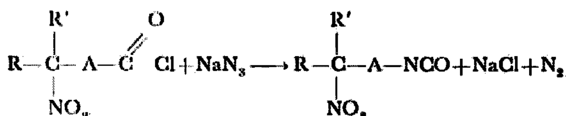


$$nH{-}O{-}R{-}O{-}H + nO{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O \longrightarrow \left[{-}O{-}R{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH{-}R'{-}NH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-} \right]_n$$

Dwuizocyjaniany otrzymuje się z dwuamin w reakcji z fosgenem.

Ostatnio niektóre firmy amerykańskie zsyntetyzowały nitropoliuretany. Są to poliuretany, które powstały z nitrodwuizocyjanianów lub z nitroalkoholi wielowodorotlenowych, lub i z jednych i z drugich jednocześnie.

Otóż nitroizocyjaniany są mało wrażliwe na wilgoć w pokojowej temperaturze i można je otrzymać w prostszy sposób niż za pomocą reakcji z fosgenem. Stwierdzono, że halogenki nitrokwasów reagują łatwo z wodnym roztworem azydku sodowego z wydzieleniem azotu



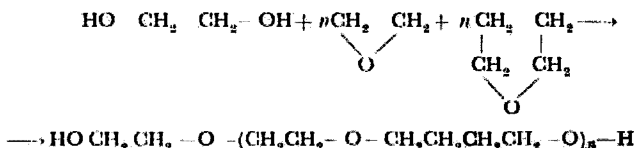
A — alkilen,
R — alkil, karboalkoksyl,
R' — nitro, alkil, H.

Przypuszcza się wobec tego, że potrzebne nitrodwuizocyjaniany otrzymuje się podobnie w reakcji azydku sodowego z chlorkiem kwasu nitrodwukarboksylowego.

W przypadku użycia dwuizocyjanianów aromatycznych grupy nitrowe mogą występować przy pierścieniu.

Okazało się, że najlepsze poliuretany mają długie liniowe cząsteczki, a wszelkie rozgałęzienia wpływają niekorzystnie. Dlatego najbardziej użyteczne są poliglikole o prostych łańcuchach. Glikol polipropylenowy nie spełnia tego warunku, gdyż zawiera wiele grup wodorotlenowych drugorzędowych.

W celu otrzymania dogodnego poliglikolu przeprowadzono ostatnio kopolimeryzację tlenku etylenu z czterohydrofuranem w obecności BF_3 i glikolu etylenowego



Ciężar cząsteczkowy diolu zależy od ilości użytego katalizatora. Im większa jego ilość, tym mniejszy ciężar cząsteczkowy.

Np. przy zawartości 1% mol BF_3 M diolu = 5290, przy 6% mol M = 1220. Otrzymany diol polimeryzuje się z 4,4'-dwuizocyjanianem-dwufenylometanu. Ten ostatni związek również służy do zwiększenia liniowego wymiaru cząsteczek kopolimeru.

Oprócz wymienionego dwuizocyjanianu spotyka się wzmianki o zastosowaniu toluenodwuizocyjanianu, który jest mieszaniną izomerów 2,4- i 2,6- w stosunku 80:20. Z liniowych alifatycznych dwuizocyjanianów używa się sześciometylenodwuizocyjanianu. Oczywiście nie wyczerpuje to w znikomej nawet części związków dwuizocyjanianowych, a nieliczne dane na ten temat należy tłumaczyć tajemnicą fabryczną czy państwową, gdyż lepiszcza poliuretanowe dzięki wielu zaletom mają dużą przewagę nad większością pozostałych tworzyw.

Poliuretany otrzymuje się przez zmieszanie dioli z dwuizocyjanianem i ogrzewanie z katalizatorem lub bez, przy czym zachodzi utwardzanie. W zależności od stosunku —NCO/—OH żywice będą przedstawiać (dla niskich wartości) lepkie syropy aż do produktów podobnych kauczukom (dla dużych wartości).

Optymalne własności otrzymuje się przy nadmiarze dwuizocyjanianów co najmniej 20% mol, a najwyżej 30% mol. Powodem konieczności nadmiaru jest prawdopodobnie powstawanie częściowo dimerów dwuizocyjanianów podczas kopolimeryzacji z diolem.

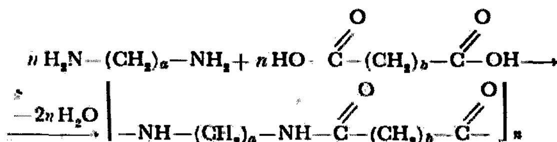
Jeśli potrzebne jest usieciowanie przestrzenne, wówczas do reakcji dodaje się też pewne ilości triolu.

Poliuretany są elastomerami, które dobrze przylegają do ścianek pojemników, mają dobrą wydłużalność, sporą zawartość tlenu w cząsteczce, z nadchloranem amonowym dają wysokie impulsy właściwe. Firma Aerojet-General uzyskała dla paliwa Polaris opartego na poliuretanach i NH_4ClO_4 impuls właściwy większy od 250 sek, a z dodatkiem metali lekkich — większy od 270 sek.

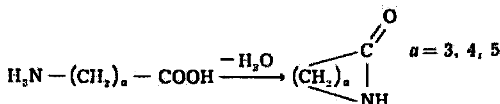
Firma Aerojet zsyntetyzowała także nitropoliuretan, który ma zdolność rozwinięcia impulsu właściwego 250 sek, i już przy 65% zawartości utleniacza posiada stechiometryczną ilość tlenu. Zmniejszenie ilości utleniacza daje lepsze własności fizyczne paliwa. Jednak polepszenie to pociąga za sobą większą wrażliwość a mniejszą chemiczną stabilność paliwa [40, 56, 70, 71, 72, 73, 74].

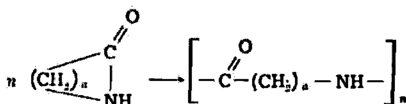
6.1.9. Poliamidy i polilaktamy

Poliamidy powstają przez kondensację kwasów wielokarboksylowych z wieloaminami. Najczęściej i jedne, i drugie są związkami alifatycznymi



Natomiast laktamy są już same wewnątrzcząsteczkowymi amidami. Powstają one przez odwodnienie odpowiednich aminokwasów. Tak utworzone cząsteczki pod wpływem odpowiednich katalizatorów mają zdolność rozrywania wiązań amidowych w pierścieniu i tworzenia amidów łańcuchowych

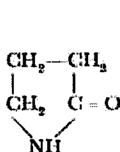




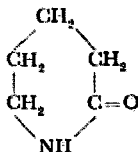
Zarówno poliamidy, jak i polilaktamy wymieniane są niejednokrotnie jako lepiszcza paliw stałych. Jednak i jedne, i drugie są żywicami dość kosztownymi i stąd ograniczenie ich zastosowania.

Do polimeryzacji nadają się laktamy o 5—7 członach w pierścieniu. Nawet przy dużych ilościach bezwodnego nadchloranu sodowego czy potasowego łatwo polimeryzują we względnie niskiej temperaturze wobec zasadowego nieorganicznego katalizatora i z organicznym inicjatorem polimeryzacji.

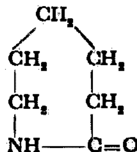
Używa się następujących laktamów: pirolidon-2, piperydon-2, ε-kaprolaktam



pirolidon-2



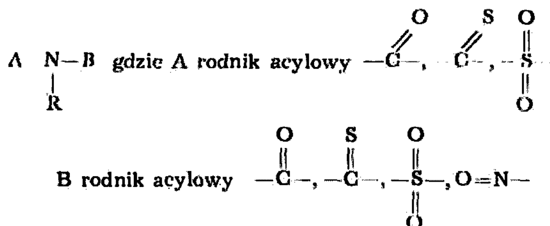
piperydon-2



ε-kaprolaktam

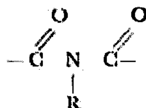
Czynnymi katalizatorami są metale alkaliczne i ziem alkalicznych jak też ich pochodne: wodorki, borowodorki, tlenki, wodorotlenki, węglany, amidki. Katalizatorów tych dodaje się w ilości 0,05÷5%, a najlepiej od 0,1÷1% w stosunku do laktamu.

Inicjatory polimeryzacji są to związki N,N-dwuacylowe typu



R jest to albo A, albo B lub aryl, alkil, arylalkil, alkilaryl, cykloalkil, pirydyl, chinoil lub inne grupy zawierające karbonyl, N-podstawiony karbamyl (RHN C— z =O), alkoksyl, sulfonyl, III-rz. aminę i inne grupy, takie które nie reagowałyby z laktamem lub z katalizatorem polimeryzacji.

Rodniki A i B mogą być połączone razem tworząc z azotem pierścień (cykliczne imidy). Niekiedy rodnik A i azot trzeciorzędowy mogą tworzyć pierścień bez rodnika B (laktamy). Najlepsze są N-podstawione imidy z dwoma grupami acylowymi



Szczególnie efektywne są N-acylolaktamy, jak N-acetylo-pirolidon-2, N-acetylo-ε-kaprolaktam, N-benzoilo-ε-kaprolaktam, N-toluoilo-ω-dekanolaktam itp.

Inny rodzaj N-podstawionych imidów zawiera cykliczne imidy kwasów dwukarboksylowych, np. imid N-fenylobursztynowy, imid N-fenylomaleinowy, imid N-metylobursztynowy, imid N-benzoilobursztynowy, N-metyloftalimid, N-acetyloczterohydroftalimid, N-benzoiloftalimid.

Związki o większej ilości azotów III-rzędowych to N,N',N''-trójmetyloester kwasu izocyjanurowego; N,N'-dwu-(fenylokarbamylo)-N,N'-dwumetylomocznik.

Inne imidy — N,N-dwuacetylometylamina; N,N-dwubenzoiloanilina; trójacetamid; N-acetylo-N-formylo-etylamina; N-propionylosacharyna itp.

Sulfamidy — N-acetylo-N-etylo-*p*-toluenosulfamid; N-etylo-N-lauroilo-etylosulfamid; N,N-dwuacetylo-metylosulfamid, N-(fenylosulfonylo)bursztynoimid, N-metylosacharyna, N-acetylosacharyna, N-acetylo-N-metylo-benzenosulfamid.

Dwusulfamidy — N,N-dwu(*p*-toluenosulfonylo)anilid; N,N-dwu(benzenosulfonylo)metylamina i inne N,N-dwu(benzenosulfonylo) alkiloaminy i N,N-dwu(alkilosulfonylo)alkiloaminy, np. N,N-dwu(metylosulfonylo)etylamina.

N-nitrozoamidy — N-nitrozo-pirolidon-2, N-nitrozobursztynoimid; N,N-dwuacetylonitrozoamina; N-nitrozo-N-metylouretan itp.

N-nitrozosulfamidy — N-nitrozo-N-metylo-benzenosulfamid; N-nitrozo-N-metylo-*p*-toluenosulfamid; N-nitrozo-N-etylo-metanosulfamid; N-nitrozo-N-fenetylo-butylosulfamid itp.

Jeden lub więcej tlenów acylowych może być zastąpione przez siarkę bez zmniejszenia efektywności tych związków. Np. N-tiobenzoilopirolidon-2; imid N-tiopropionoilomaleinowy; imid N-fenylodwutiobursztynowy; N-(*n*-oktylo-karbamylo)-tiopirolidon-2.

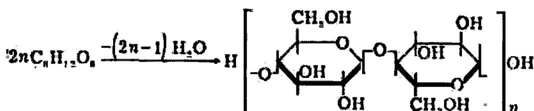
Inicjatorów polimeryzacji używa się w ilościach 0,01÷5% mol, lepiej 0,01÷2% mol, najlepiej 0,1÷1% mol w stosunku do laktamu.

Jeśli żądany jest polimer o większym ciężarze cząsteczkowym, wtedy bierze się mniejsze stężenie inicjatora.

Cały proces polimeryzacji może przebiegać w temp. do 250°C, lepiej do 190°C, a najlepiej od 130÷170°C. Dla niżej cząsteczkowych laktamów (pirolidon) proces ten może zachodzić już od 35°C [49, 75].

6.1.10. Estry i pochodne celulozy

Celuloza jest naturalnym polikondensatem składającym się z cząsteczek cyklicznej postaci d-glikozy połączonych (po wydzieleniu cząsteczek wody) wiązaniami eterowymi



Sumarycznie można przyjąć wzór celulozy $(C_6H_{10}O_5)_n$, gdyż wobec ogromnego ciężaru cząsteczkowego celulozy, określanego na 300 000÷500 000, grupy będące zakończeniem łańcuchów H— i OH— mają znikomą wartość.

Na 6 atomów węgla przypadają tylko 3 grupy wodorotlenowe, wobec czego tylko tyle można wprowadzić grup acylowych czy alkilowych.

Azotan celulozy, czyli nitroceluloza

Nitroceluloza powstaje w reakcji estryfikacji celulozy kwasem azotowym czy też mieszaninami nitrującymi lub tlenkami azotu.



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nx\,HNO_3 \rightarrow [C_6H_{10-x}O_{5-x}(ONO_2)_x]_n + nxH_2O$$

gdzie x może mieć szereg wartości całkowitych i ułamkowych od 0 do 3, czemu odpowiada zawartość azotu (tzw. liczba azotowa) od 0 do 14,15%.

Czysta nitroceluloza jest trwała chemicznie, lecz zanieczyszczona, zwłaszcza mieszaniną nitrującą, łatwo się rozkłada i jest bardzo wrażliwa na uderzenie, z łatwością wybucha. Wpływają na to siarczany i siarczanoazotany celulozy, powstające podczas nitrowania (w mieszaninie nitrującej H_2SO_4 — HNO_3), oraz niektóre produkty rozkładu i utlenienia celulozy. Aby uniknąć tych niekorzystnych własności, nitrocelulozę poddaje się stabilizowaniu. Wspomniane estry siarczanowe ulegają łatwo hydrolizie w rozcieńczonych kwasach podczas gotowania. Dlatego nitrocelulozę gotuje się w 1-procentowym H_2SO_4, następnie w wodzie, później w roztworze słabo alkalicznym, a na koniec znowu w wodzie. Ciężar właściwy różnych rodzajów nitrocelulozy wynosi około 1,65 g/cm³.

Nitroceluloza rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach w zależności od stopnia znitrowania jak i sposobu nitrowania, przy czym powstają roztwory koloidalne. Dobrymi rozpuszczalnikami są estry organiczne i nieorganiczne (azotany, fosforany, krzemiany), ketony, etery, aldehydy, alkohole, związki nitrowe, związki heterocykliczne.

Lepkość roztworów zależy zarówno od wielkości cząsteczek, jak i stopnia znitrowania. Nitroceluloza o większej zawartości azotu ma w roztworach większą lepkość.

Nitroceluloza pali się łatwo, bez detonacji. Wybuch może nastąpić przy paleniu w przestrzeni zamkniętej.

Stosowana do paliw koloidalnych, czyli tzw. prochów bezdymnych, zawiera zazwyczaj powyżej 12% N. Zawartość azotu powinna być jednak niezbyt wysoka, aby nitroceluloza miała zdolność rozpuszczania się na gorąco w azotanach alkoholi wielowodorotlenowych i aby po oziębieniu mógł się wytworzyć jednorodny żel. W niektórych metodach produkcji prochów nitrocelulozowych i nitroglicerynowych nitroceluloza musi rozpuszczać się też w stosowanych tam rozpuszczalnikach. Zazwyczaj najdogodniejszy jest produkt o zawartości azotu 12,6%.

Zawartość nitrocelulozy w wielu paliwach jest bardzo różnorodna — od niskiej wartości 20% do wysokiej nieco poniżej 90%.

Jako plastyfikatory używane są zarówno substancje wybuchowe: nitrogliceryna czy nitrodwumetylenoglikol, związki nitroaromatyczne, nitroalifatyczne, jak i niewybuchowe, np. ftalany, fosforany organiczne, krzemiany organiczne, oraz mieszaniny jednych i drugich.

Nitroceluloza jest świetnym środkiem wiążącym. Z dodatkiem plastyfikatorów jest bardzo elastyczna. Łatwo wiąże substancje stałe oraz żeluje składniki ciekłe.

Wadą nitrocelulozy jest niemożność odlewania ładunków prochowych, gdyż koloidalne roztwory o dużej zawartości nitrocelulozy mają tak dużą lepkość, że nawet metodami wyciskania otrzymać można tylko ziarno o niewielkich średnicach. Inne metody polegają na stosowaniu rozpuszczalnika, przy czym również nie można formować ziarna o dużej średnicy, gdyż rozpuszczalnik odparowuje z dużą trudnością. Nowa metoda jest podobna do stosowanej dawniej do prochów nitrocelulozowych bez plastyfikatora. Mianowicie do emulsji octanu etylu w wodzie wprowadza się nitrocelulozę, nitroglicerynę, stabilizatory i inne dodatki. Podczas intensywnego mieszania składniki te rozpuszczają się w octanie etylu. Wówczas oddestylowuje się rozpuszczalnik i w wodzie pozostają kuliste cząstki jednorodnego paliwa, które się odsącza i suszy, a następnie sprasowuje na ziarno o odpowiednim kształcie [6, 53, 67, 76, 77, 78, 79].

Estry organiczne oraz etery celulozy

Jako lepiszcza do paliw często są używane estry niższych kwasów alifatycznych i celulozy. Najlepsze są octany, propioniany,

maślany itp. Estry mogą być także mieszane, np. octano-propioniany, octano-maślany, octano-sorbany itp. Otrzymuje się je działając na celulozę bezwodnikami odpowiednich kwasów.

Estry te są określane procentową ilością danego kwasu otrzymanego po hydrolizie oraz lepkością 20-procentowego roztworu acetonowego w 25°C.

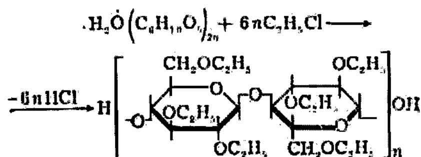
Stosowany octan celulozy zawiera 51÷57% kwasu octowego, a najlepiej 54÷56%; lepkość w acetonie w 25°C 2÷80 cP. Najlepszy octano-maślan celulozy zawiera 7÷55% kwasu octowego i 16÷61% kwasu masłowego oraz ma lepkość w acetonie w 25°C 10÷40 cP.

Cząsteczki estrów celulozy powinny być kuliste lub zbliżone do kulistych, o maksymalnej średnicy 100 μ i nieporowate. Najlepsza gęstość 1,2÷1,3 g/cm³.

Jeśli używa się plastyfikatora nieutleniającego, to średnica cząstek powinna być mniejsza od 50 μ.

Estry celulozy podobnie jak nitroceluloza mają zdolność żelowania składników ciekłych i wiązania stałych. Po zmieszaniu w niskiej temperaturze (najlepiej 35°C) wszystkich substancji wchodzących w skład paliwa mieszaninę ogrzewa się zależnie od składu od 100÷155°C, przy czym zachodzi rozpuszczanie się estru celulozy w plastyfikatorze, a następnie rozpoczyna się żelowanie i paliwo twardnieje. W niższych temperaturach proces ten jest także możliwy, lecz bardziej długotrwały, utrudniona jest bowiem dyfuzja plastyfikatora do wnętrza cząstek estru celulozy, przez co mieszanina jest mniej jednorodna. W przypadku zastosowania nitrogliceryny jako zmiękczacza, temperatura utwardzania nie może przekroczyć 115÷120°C. Otrzymane paliwa z estrami celulozy mają własności termoplastyczne.

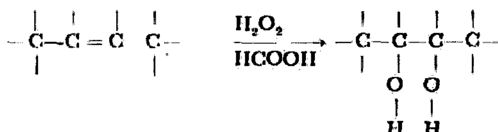
Wspomina się niejednokrotnie o stosowaniu jako lepiszcza eterów celulozy, tzw. alkiloceluloz. Użyteczne są pochodne o zawartości atomów węgla w grupie alkilowej mniejszej od sześciu. Najczęściej jest to etyloceluloza. Alkilocelulozy otrzymuje się przez działanie chlorków alkilowych na celulozę



przy czym stopień eteryfikacji może być różny w zależności od warunków reakcji i ilości chlorku alkilowego. Najlepsze są jednoalkilocelulozy [38, 40, 43, 44, 49, 67, 80, 81].

6.1.11. Azotany hydroksypolimerów

Od dawna dążono do otrzymania wysokoznitrowanych polimerów. Jednak, jak wiadomo, nitroalkeny albo polimeryzują bardzo opornie, albo nie polimeryzują wcale. Dlatego tą drogą nie udało się otrzymać zadowalających wyników. Ostatnie badania poszły w innym kierunku. Znane i szeroko stosowane polimery posiadające podwójne wiązania poddano hydroksylacji wodą utlenioną wobec katalizatora — kwasu mrówkowego.



Otrzymane hydroksypolimery poddaje się estryfikacji kwasem azotowym.

Polimer wyjściowy powinien mieć ciężar cząsteczkowy przynajmniej 350 aż do 500 000, a niekiedy i wyższy, oraz liczbę jodową (metodą Wijsa) 150÷625. Ciężar cząsteczkowy oznaczany jest metodą krioometryczną w benzenie dla polimerów o ciężarze cząsteczkowym 350÷2000, a 2000÷500 000 — przez pomiar ciśnienia osmotycznego.

Polimery takie pochodzą z wysokowrzących frakcji po rafinacji lub krakowaniu ropy naftowej, tworzą się też podczas działania kwasami na krakowaną naftę, a także podczas konwersji węglowodorów w obecności fluorowodoru (są to uboczne produkty rozpuszczające HF), zwłaszcza w reakcji izoparafin z propylenem, butylenami, amylenami i mieszaninami olefin wrzącymi powyżej 260°C.

Inne ważne olefiny to ciekłe polimery dienowe i kopolimery: polibutadien, poliizopren; kopolimery dienów z innymi monomerami, jak kauczukopodobne ze styrenem, akrylonitrylem, metakrylanami, akrylanami itp.

Ciekły polimer olefinowy powinien mieć ciężar cząsteczkowy mniejszy od 5000, a najlepiej mniejszy od 2000. Są to ciecze o lepkości Saybolta 100÷6000 sek w 37,8°C. Polimer taki można sporządzić przez polimeryzację sodem 1,3-butadienu.

Hydroksylację prowadzi się wodą utlenioną lub substancją zdolną wytworzyć H_2O_2, w obecności lub bez rozpuszczalnika, z katalizatorem, którym jest kwas mrówkowy lub mrówczan etylu czy metylu. Najlepsze warunki to temperatura 10÷95°C i czas 1÷60 godzin.

Należy zhydroksylować co najmniej 10% podwójnych wiązań, a najlepiej 20%; nie przekracza się 50%. Nitruje się mieszaniną dymiącego HNO_3 z bezwodnikiem octowym w temp. od —10 do +10°C. Hydroksypolimer jest dodawany stopniowo do mieszaniny. Ilość mieszaniny nitrującej jest taka, aby zestryfikować przynajmniej 25% grup —OH, a można także zestryfikować aż 100% grup —OH.

Tak otrzymane polimery mogą być wyciskane lub odlewane pod ciśnieniem do form, mogą też być mieszane z utleniaczami nieorganicznymi w ilości 10÷50% polimeru i 50÷90% utleniacza.

Hydroksypolimery o względnie niskim ciężarze cząsteczkowym i znitrowane częściowo, mogą kondensować z takimi związkami, jak bezwodnik maleinowy i ftalowy czy dwuizocyjaniany (tworzą się żywice nitropoliuretanowe). Taka kondensacja może być prowadzona w obecności utleniaczy [41].

6.1.12. Asfalty i paki

Bardzo często jako lepiszczy używa się produktów przerobu ropy naftowej czy węgla kamiennego — różnych rodzajów smół, paków, asfaltów. Dawniej substancje te jedynie z dodatkiem plastyfikatorów (różne oleje) były same używane jako środek wiążący paliwa (GALCIT — paliwo pocisku rakietowego Polaris miało skład — NH_4ClO_4, asfalt, oleje). Obecnie jednak ulepsza się je różnymi polimerami. Zwraca tu przede wszystkim uwagę taniość tych substancji, a zależnie od sposobu produkcji — szereg doskonałych własności, jak dobre własności wiążące, elastyczność na zimno, plastyczność na gorąco, co ułatwia formowanie ładunków.

Asfalty otrzymuje się przez przedmuchiwanie powietrzem destylowanych frakcji lub pozostałości po desytlacji ropy naftowej. Stosowane są asfalty o temperaturze mięknięcia od 66,5÷149°C, najlepiej jednak 80÷107°C; o penetracji większej od 0,8 mm w 0°C i mniejszej od 4,0 mm w 46°C (wg ASTM); o temperaturze zapłonu niższej od 288°C.

Wadą asfaltu jest zalewanie powierzchni paliwa podczas palenia się, co może doprowadzić do zgaśnięcia płomienia. Zaradzić

temu można przez dodatek substancji zagęszczających, dzięki którym asfalt po stopieniu wykazuje dużą lepkość.

Szczególnie użyteczne okazały się paki. W niektórych paliwach stanowią one 50÷90% lepiszcza, a najlepiej 60÷80%. Jest kilka metod produkcji odpowiednich paków. Własności ich zależą bowiem w dużym stopniu od sposobu przygotowania.

Ropę naftową krakuje się w temp. 454÷538°C pod ciśnieniem 3,5÷10,5 ata. Otrzymany produkt frakcjonuje się, a pozostałość krakuje w drugiej jednostce krakingowej w temp. 482°C i pod ciśnieniem 3,5÷28 ata. W ten sposób prowadzi się krakowanie, dopóki jest to możliwe. Pozostałość umieszcza się w destylarce próżniowej i destyluje w 315—482°C przy 0,01÷20 mm Hg, a najlepiej przy 0,01—8 mm Hg. Nieprzedestylowana substancja jest żądanym pakiem.

Inny sposób. Po stopniu słabego krakowania produkt poddaje się destylacji, pozostałość krakuje się w dalszym ciągu i znów destyluje pod próżnią. W celu zmniejszenia ilości koksu do krakowania dodaje się rozpuszczalnika aromatycznego i dalej przerabia jak wyżej.

Otrzymane paki mają temperaturę mięknięcia 88÷121°C i penetrację 0÷5 mm w 46°C [100 g w ciągu 5 sek]. Zawierają 70÷75% asfaltenów, 25÷30% maltenów. Asfalteny są to związki nierozpuszczalne w lekkich węglowodorach, jak *n*-pentan, cyklopentan, *n*-heksan, *n*-heptan, eter naftowy itp., malteny zaś są rozpuszczalne. Paki mają wysoką zawartość związków aromatycznych i brak naftenów. Podczas gdy asfalty nie mające już tak dobrych własności jak paki charakteryzują się 25÷50% zawartością asfaltenów, małą ilością związków aromatycznych oraz obecnością naftenów.

Typowy pak ma następujące własności:

t. mięknięcia 115,6°C
c. wł. w 15,6°C 1,1 g/cm³

	t°C	mm
penetracja (100 g w ciągu 5 sek)	25	0
	37,8	0
	46,1	1
	54,4	2
	65,6	10

		%
rozpuszczalność	w CS_2	99,2
	w benzenie	97,8
	w CCl_4	89,3

		%
analiza	C	87,3
	H	7,4
	N	0,23
	S	2,17
	popiół	1,28
	woda	0,29
	tlen i inne	1,33
		100,00

Najlepsze własności mają jak dotąd lepiszcza z pakiem ulepszonym kopolimerem 90/10 1,3-butadienu z 2-metylo-5-winylopirydyną (kopolimer ten jest oznaczony skrótem 90/10 Bd/MVP). Miarą wytrzymałości paliwa na czynniki mechaniczne jest próba cykliczna, polegająca na kolejnym podgrzewaniu i oziębianiu ładunku, przez co jest on narażony na duże zmiany naprężeń termicznych. Im więcej takich cyklów wytrzymuje paliwo, tym jest bardziej przydatne. W celu wykonania takiego badania ziarno umieszcza się na 24 godziny w temperaturze —56,7°C, po czym natychmiast przenosi się do temperatury 76,7°C na dalsze 24 godziny. Jest to jeden cykl. Po kilku, kilkunastu czy kilkudziesięciu takich cyklach, zależnie od paliwa, występują pęknięcia.

Wyższość lepiszcza pak + 90/10 Bd/MVP nad samym pakiem wykazują następujące dane:

		%	
Paliwo o składzie	NH_4NO_3	82,95	
	KNO_3	9,22	
	Pak	4,11	stosunek pak: Bd/MVP
	90/10 Bd/MVP	1,76	70:30
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	1,96	

wytrzymuje 65 cyklów, gdy identyczne paliwo z samym pakiem wytrzymuje tylko 15 cyklów.

Wyższość zaś paku nad asfaltem wykazują dane szeregu paliw (tabl. 6.4 i 6.5).

Widać z powyższego, że mimo przemian krystalograficznych azotanu amonu paliwo z lepiszczem pak + Bd/MVP wytrzymuje aż 65 cyklów, czyli przeszło cztery razy więcej niż w najlepszym przypadku z zastosowaniem asfaltu. Zwraca uwagę także fakt, że ilość lepiszcza wynosi mniej niż 6% paliwa.

Tablica 6.4

Własności paliw z asfaltem sporządzonych przez sprasowanie

Składniki	Skład [%]		
	I	II	III
NH_4NO_3	82,95	82,95	82,95
KNO_3	9,22	9,22	9,22
Asfalt o t. mięk. 76,7°C	5,87	—	4,11
Asfalt o t. mięk. 132,2°C	—	5,87	—
90/10 Bd/MVP (w tym 20 cz. wag. sadzy i 3 cz. wag. stabilizatora na 100 cz. wag. kopolimeru)	—	—	1,76
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	1,96	1,96	1,96
Ilość cyklów	15	5	10

Tablica 6.5

Własności paliw z asfaltem lub z pakiem sporządzonych metodą z rozpuszczalnikiem

Składniki	Skład [%]	
	IV	V
NH_4NO_3	82,95	82,95
KNO_3	9,21	9,21
Pak t. mięk. 115,6°C	3,92	—
Asfalt t. mięk. 132,2°C	—	3,92
90/10 Bd/MVP	1,96	1,96
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	1,96	1,96
Ilość cyklów	65	10

W mieszaninie z pakiem zamiast Bd/MVP mogą być użyte: polibutadien, poliizobutylen, izopren, kopolimer izobutylen + izopren, kopolimery dienów ze styrenem itp.

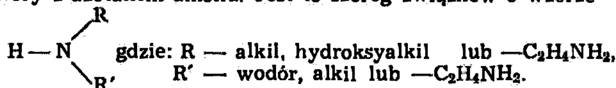
Asfalt stosuje się w mieszaninie z kopolimerem styren + akrylonitryl (15÷40% mol akrylonitrylu) w stosunku 70 : 30 aż do 10 ÷ 90, czyli od 10 do 70%, a najlepiej od 33 ÷ 66% [44, 49, 52, 58, 65, 71, 82].

6.1.13. Inne substancje

Jak już wspomniano, istnieją paliwa, które są albo roztworami jak NH_4NO_3 w metyloaminie, albo mieszaninami, w których nie można wyróżnić utleniacza i składnika palnego, jak heksogen z nitroguanidyną.

Aminy

Stwierdzono, że metyloamina a także inne aminy tworzą roztwory z azotanem amonu. Jest to szereg związków o wzorze



gdzie: R — alkil, hydroksyalkil lub $-C_2H_4NH_2$,
R′ — wodór, alkil lub $-C_2H_4NH_2$.

Własności fizyczne roztworów NH_4NO_3 w CH_3NH_2 podaje tabl. 6.6.

Tablica 6.6

Niektóre własności fizyczne roztworów NH_4NO_3 w CH_3NH_2

Własności fizyczne	Jednostki	CH_3NH_2 [%]	
		18,1	27,1
n_D^{25} — współczynnik załamania światła	—	1,4462	1,4344
Gęstość w temp. 15°C	g/ml	1,2434	1,1504
„ 25 „		1,2397	1,1463
Lepkość w temp. 10°C	cP	—	7,8
„ 15 „		11,47	6,9
„ 20 „		10,06	6,2
„ 25 „		8,86	5,5
„ 30 „		7,96	5,0
Prężność pary przy 40°C	mm Hg	567	1126
„ 30 „		375	763
„ 20 „		—	691
„ 10 „		243	447
„ 0 „		176(+0,9°)	333
„ −30 „		44	79
Temperatura zamarzania	°C	17	1,8
Temperatura zapłonu		400 ÷ 450	400 ÷ 450

Zwraca uwagę wszechstronność zastosowania roztworów NH_4NO_3 w $H_3C—NH_2$. Roztwory z 2÷6% zawartości metyloaminy są stałe i z różnymi dodatkami, jak pył aluminiowy, sadza itp., mogą służyć jako stałe paliwo do pocisków i rakiet. Mieszaniny z 6÷15% metyloaminy mają konsystencję szlamów i mogą być wykorzystane jako ciekłe paliwa jednoskładnikowe. Przy zawartości 15 do 40% są to ciecze używane do silników na paliwo dwuskładnikowe. Mieszaniny stałe i szlamowe dają się porównać z balistytem tak pod względem impulsu właściwego, jak i gęstości oraz szybkości wylotowej.

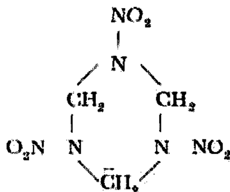
Przy mniejszej zawartości metyloaminy przeważają własności wybuchowe. Najbardziej wrażliwe na uderzenie są roztwory 5÷10-procentowe. Roztwory ciekłe mają tego rzędu wrażliwość na uderzenie co czysty NH_4NO_3. Mieszaniny 6÷15-procentowe mają impuls właściwy wyższy od 200 sek, a gęstościowy impuls ∾ 300 sek.

Gęstość nasypowa granulowanego NH_4NO_3 używanego do materiałów wybuchowych jest równa 0,90 g/cm^3. Przez dodanie 7,0÷8,0% metyloaminy gęstość wzrasta do 1,5. Ten wzrost gęstości podnosi wrażliwość ładunku na uderzenie.

Bardzo dodatnią cechą roztworów powyższego typu jest wielka trwałość pod względem chemicznym, bez stosowania stabilizatorów. Jednak trwałość fizyczna nie jest duża ze względu na dużą prężność par metyloaminy nad tymi roztworami, wynikającą z własności samej metyloaminy. Jej temperatura wrzenia wynosi —6,5°C; dlatego ładunek należy chronić przed ubytkiem metyloaminy [83, 84].

Heksogen z nitroguanidyną

Heksogen jest to cyklotrójmetylenotrójnitroamina.



Jest to materiał wybuchowy o dość dużej wrażliwości na uderzenie (2 kG z 30÷32 cm). Jest substancją białą, krystaliczną, o rozkładzie egzotermicznym (21,3 kcal/mol).

Sam sprasowany heksogen nie posiada dużej wytrzymałości mechanicznej. Natomiast zaobserwowano, że sprasowany z nitroguanidyną nabiera wysokiej wytrzymałości i nadaje się do otrzymywania ładunków rakietowych. Zwłaszcza że dodatek nitroguanidyny wpływa na zmniejszenie wrażliwości na uderzenie i na obniżenie temperatury palenia.

Nitroguanidyna jest także substancją wybuchową, lecz o bardzo małej wrażliwości na uderzenie. Nie wybucha przy spadku 10 kG z wysokości 100 cm. Znane są dwie odmiany tautomeryczne.



W celu uzyskania paliwa stałego nitroguanidynę o dobrze wykształconych kryształach długości 20÷100 μ i grubości 1,5÷5 μ sprasowuje się w ilości 25÷50% z heksogenem [85].

Dwumetylosulfotlenek

Zastosowanie dwumetylosulfotlenku $(CH_3)_2SO$ opiera się na zdolności tworzenia z nadchloranem sodowym (i z wodą lub bez) adduktów o niskiej temperaturze topnienia, przez co ziarno daje się łatwo odlewać.

Istnieją addukty $NaClO_4 \cdot 2(CH_3)_2SO$, t.top. 101÷102°C
$NaClO_4 \cdot (CH_3)_2SO \cdot H_2O$, t.top. 69°C [86].

6.2. Składniki palne nieorganiczne

Składniki te, jak drobno zmielone metale czy wodorki metali, dodawane są do paliw celem podniesienia ilości energii na jednostkę ciężaru i objętości, a co za tym idzie i podwyższenia impulsu właściwego.

O użyteczności poszczególnych pierwiastków czy niektórych związków jako dodatków wysokoenergetycznych najlepiej orientują wartości opałowe (tabl. 6.7 i rys. 6.1) [48].

Z tablicy wynika, że najlepszymi z substancji stałych są beryl i dekaboran. Jednakże beryl należy do pierwiastków rzadkich, jego zasoby są bardzo ograniczone, poza tym związki jego są bardzo toksyczne, dlatego nie znalazł zastosowania.

Tablica 6.7

Wartości opałowe wysokoenergetycznych pierwiastków i związków chemicznych

Substancja	Wzór	Gęstość [g/ml]	Ciepło spalania	
			kcal/kg	kcal/l
Dekan	$C_{10}H_{22}$	0,729	10573	7700
JP-4 (paliwo węglowodorowe)		0,77	10390	8000
Trójmetylek glinowy	$Al(CH_3)_3$	0,73	10550	7710
Trójetylek glinowy	$Al(C_2H_5)_3$	0,835	10114	8450
Bor	B	2,3	13670	31400
Beryl	Be	1,81	15000	27800
Dwuboran (gaz)	B_2H_6	0,44	17800	7712
Pentaboran (ciecz)	B_5H_9	0,63	15340	9630
Dekaboran (stały)	$B_{10}H_{14}$	0,92	15310	14100
Trójmetylobor	$B(CH_3)_3$	0,62	11900	7400
Borowodorek glinowy	$Al(BH_4)_3$	0,558	13750	7670
Borowodorek litowy	$LiBH_4$	0,666	14300	9500
Ciekły wodór	H_2	0,07	28900	2110
Lit	Li	0,53	10300	5450
Glin	Al	2,7	7290	19700
Magnez	Mg	1,43	6000	8550
Krzem	Si	2	7160	14350

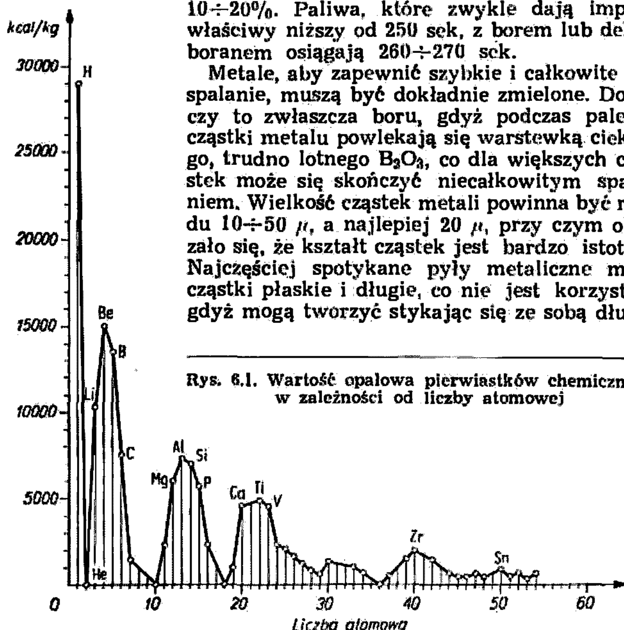
Dekaboran jest wprawdzie stosowany, lecz jak i w przypadku boru produktem spalania jest B_2O_3 o niskiej temperaturze topnienia. Oblepia on i koroduje dyszę, co stwarza poważne trudności. Własności tlenków niektórych metali podaje tabl. 6.8 [48].

Najczęściej używanymi pierwiastkami są: glin (Al), magnez (Mg), bor (B), tytan (Ti). Są one względnie niereaktywne. Inne wysokoenergetyczne pierwiastki, jak lit, sód, wapń, potas, mogą być stosowane jedynie wyjątkowo, ze względu na ich wielką wrażliwość na wilgoć. To samo odnosi się do większości wodorków.

Rozdrobnione metale dodaje się do paliw w ilości 2÷25%, a najlepiej 5÷10%. Stwierdzono, że dodatek do 20% glinu zwiększa impuls właściwy o ~ 7%, a także wpływa korzystnie na równomierność palenia. Teoretyczne obliczenia wskazują, że przez dodatek glinu można zwiększyć prędkość rakiet lub pocisków

10÷20%. Paliwa, które zwykle dają impuls właściwy niższy od 250 sek, z borem lub dekaboranem osiągają 260÷270 sek.

Metale, aby zapewnić szybkie i całkowite ich spalanie, muszą być dokładnie zmielone. Dotyczy to zwłaszcza boru, gdyż podczas palenia cząstki metalu powlekają się warstewką ciekłego, trudno lotnego B_2O_3, co dla większych cząstek może się skończyć niecałkowitym spaleniem. Wielkość cząstek metali powinna być rzędu 10÷50 μ, a najlepiej 20 μ, przy czym okazało się, że kształt cząstek jest bardzo istotny. Najczęściej spotykane pyły metaliczne mają cząstki płaskie i długie, co nie jest korzystne, gdyż mogą tworzyć stykając się ze sobą długie



Rys. 6.1. Wartość opałowa pierwiastków chemicznych w zależności od liczby atomowej

Tablica 6.8

Własności tlenków wysokokalorycznych metali

	t.t. [°K]	t.w. [°K]	Ciepło top. [kcal/mol]	Ciepło parow. [kcal/mol]
Al_2O_3	2320	3250 (1 ata) 3045 (20 ata)	26	115,7
B_2O_3	723	2520	5,5	71,8
BeO	2820	4200	17,0	
Li_2O	2000	2600	18,0	
MgO	3075	3350	18,5	

łańcuchy przenoszące szybko ciepło z powierzchni palenia w głąb ładunku. Zjawisko to jest zdolne wywołać pęknięcia ładunku, zatem nieregularność palenia, a nawet rozerwanie ziarna. Najlepsze są cząstki kuliste lub zbliżone do kulistych. Wtedy bowiem stykają się z sobą najwyżej w jednym punkcie, co utrudnia przewodnictwo cieplne. Jednak otrzymanie kulistego kształtu cząstek metalu jest problemem bardzo trudnym i jeszcze nie rozwiązanym na większą skalę przemysłową, gdyż większość obecnych metod rozdrabniania opiera się na mieleniu, co daje właśnie cząstki płaskie.

Pierwiastki metaliczne oprócz wyżej wymienionych mają jeszcze jedną ważną własność. Ich temperatura palenia jest dużo wyższa od temperatury palenia węgla i wodoru, zwłaszcza dla pierwiastków o wyższych liczbach atomowych (rys. 6.2) [48].

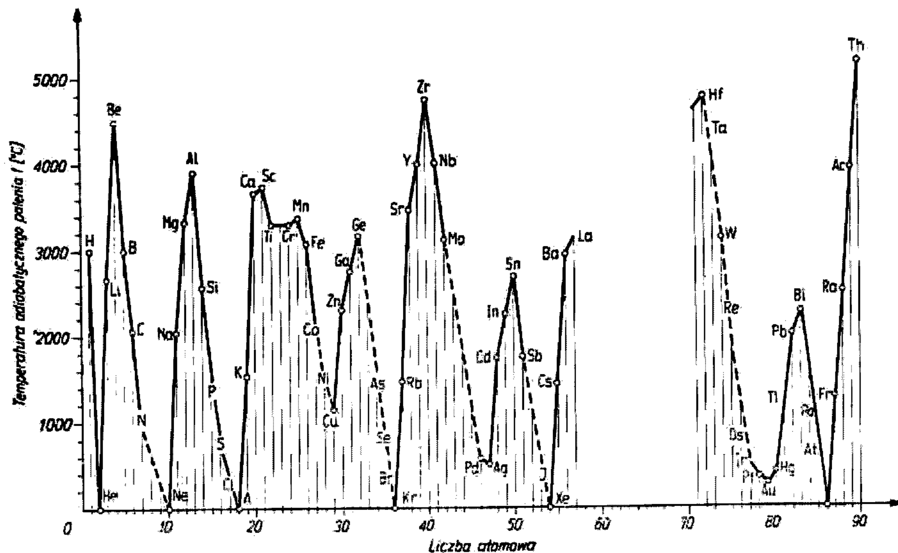
Ze względu na wysokie temperatury palenia takie pierwiastki, jak Mg, Al, Ti znalazły szerokie zastosowanie do tzw. ładunków pomocniczych, mających na celu wytworzenie gazów o wysokiej temperaturze i takim ciśnieniu, aby ładunek główny został zapalony i żeby dalej mógł się już sam palić równomiernie (zwłaszcza jeśli nie ma odpowiedniej prędkości palenia przy normalnym ciśnieniu).

Oprócz wymienionych metali nieraz znajdują też zastosowanie wodorki, zwłaszcza jeśli są jednocześnie katalizatorami polimeryzacji np. MgH_2, AlH_3, $Al(BH_4)_3$, NaH itp. [40, 47, 50, 56, 59, 66, 71, 75, 79, 86].

6.3. *Plastyfikatory*

Plastyfikatory są jednymi z najważniejszych składników paliw. Ponieważ w przeważającej części używa się ciekłych plastyfikatorów, ułatwiają one mieszanie składników zwiększając płynność mieszaniny. Najważniejsza jest jednak ich zdolność do polepszenia własności gotowego już ziarna, zwiększająca jego elastyczność czy plastyczność. Bardzo często plastyfikatory poprawiają bilans tlenowy paliwa, jeśli zawierają atomy tlenu w cząsteczce, zwłaszcza pod postacią grup nitrowych, azotynowych czy azotanowych. Niektóre z nich mają nawet dodatni bilans tlenowy, mając więc pewną ilość aktywnego tlenu są utleniaczami (np. nitrogliceryna).

Wprawdzie plastyfikatory dobiera się zależnie od lepiszcza, lecz bardzo często takie same stosuje się dla różnych lepiszczy. Są to następujące grupy związków: azotany organiczne i nitrozwiązki alifatyczne, nitrozwiązki aromatyczne, nitroetery aromatyczne,



Rys. 6.2. Temperatura adiabatycznego palenia pierwiastków chemicznych w zależności od liczby atomowej

estry kwasów wielokarboksylowych, estry alkoholi wielowodorotlenowych oraz fenoli, estry kwasów fosforowego i krzemowego, alkohole, glikole, poliglikole, etery glikoli i poliglikoli, ciekłe polimery, oleje, związki arylalkilowe, ketony aromatyczne, frakcje ropy naftowej itp.

Azotany organiczne są bardzo często stosowane, zwłaszcza w paliwach koloidalnych jako plastyfikatory nitrocelulozy; używa ich się także i do innych lepiszczy, lecz już w mieszaninie z plastyfikatorami niesamoutleniającymi się. Należą tu przede wszystkim: trójazotan gliceryny, dwuazotan glikolu etylenowego, dwuazotan glikolu dwuetylenowego, trójazotan butantriolu; azotany *n*-propylu, *i*-propylu, *n*-butylu, 2-metoksyetylu, 2-etoksymetylu, nitro-*n*-propylu, nitro-*n*-butylu itp.

Zarówno trójazotany jak i dwuazotany mają silne własności wybuchowe. Jako plastyfikator nitrocelulozy dwuazotan glikolu jest lepszym rozpuszczalnikiem niż nitrogliceryna, dlatego ma zdolność dawania żelów o większej zawartości nitrocelulozy. Jednak dwuazotan glikolu ma dużą prężność pary w temperaturze pokojowej i zastępowany jest dwuazotanem glikolu dwuetylenowego, który jest mniej lotny, jednak bardziej niż nitrogliceryna [6, 33, 37, 38, 51, 52, 76, 78].

Nitrozwiązki aromatyczne. Należą tu przeważnie nitropochodne jednopierścieniowe oraz nitroetery. Najważniejsze nitropochodne to sole kwasu pikrynowego i styfnowego (2,4,6-trójnitrorezorcyny); następnie pochodne benzenu i toluenu jak: nitrotoluen, nitrobenzen, 2,4-dwunitrotoluen, o-dwunitrobenzen itp.; pochodne dwufenylu, jak *o*-nitrodwufenyl.

Bardzo duże znaczenie mają etery nitrofenoli. Powinny one zawierać średnio jedną do trzech grup nitrowych na 1 pierścień benzenowy, a najlepiej nie więcej jak 2 grupy nitrowe na jeden pierścień i nie mniej jak 2,5 grupy na dwa pierścienie.

Należą tu eter 2,4-dwunitrodwufenylowy, eter dwu(dwunitrofenylo)trójglikolowy (powstający w reakcji glikolu trójetylenowego z dwunitrochlorobenzenem), eter dwu(2,4-dwunitrofenylo)propylowy, eter dwunitrofenyloallilowy, 2,4-dwunitroanizol, 2,4-dwunitrofenoksyetanol, dwu(dwunitrofenoksy)etan itp. [1, 36, 43, 49, 53, 65, 80, 81].

Estry kwasów wielokarboksylowych są to najczęściej spotykane plastyfikatory, pochodne kwasów ftalowego, sebacynowego, adypinowego, cytrynowego, bursztynowego itp. W szczególności ftalany: dwumetylu, dwuetylu, dwu(etoksyetylu), etylu-etyloglikolu, metylu-etyloglikolu, dwubutylu, dwuoktylu, dwu(metoksyetylu), butylu-benzylu i inne zawierające 1 do 8 atomów węgla w alkilu; sebacyniany dwubutylu, dwuoktylu, gliceryny itp.; adypinia-

ny dwuoktylu, dwu(3,5,5,-trójmetyloheksylu), dwubutylu; cytryniany trójmetylu, trójetylu; acetylocytryniany trójmetylu, trójetylu; bursztynian dwubutylu [37, 38, 39, 51, 53, 64, 67, 77, 80, 81].

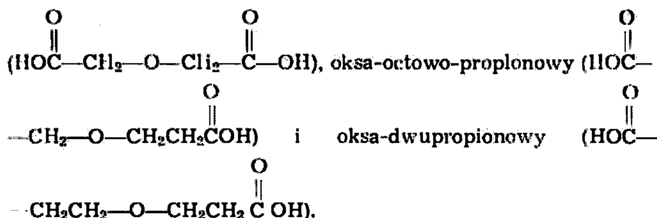
Estry alkoholi wielowodorotlenowych. Występują tu przeważnie estry glikoli i poliglikoli, chociaż spotyka się też estry innych alkoholi, jak na przykład dwuoctan nitrometylopropandiolu czy dwuoctan krezylogliccrylu lub tzw. acetyny, czyli jedno-, dwu- i trójoctany gliceryny.

W pierwszym rzędzie stosuje się następujące estry glikoli: dwupropionian glikolu dwuetylenowego, dwuoctan glikolu butylenowego; glikolu trójetylenowego — dwu(2-etylomaślan), dwu (2-etyloheksanian), dwuheksanian (Flexol 3GH); glikolu polietylenowego — dwu(2-etyloheksanian), dwuheksanian, dwu(2-etylomaślan) itp. oraz estry glikoli i poliglikoli z wyższymi kwasami tłuszczowymi [37, 38, 49, 67, 81].

Poliestry glikoli i kwasów wielokarboksylowych są to plastyfikatory szczególnie użyteczne dla lepiszczy poliestrowych, ale i częstokroć dla wielu innych substancji. Największa ich zaleta polega na tym, że będąc związkami o dużym ciężarze cząsteczkowym pozostają cieczami, i to o lepkościach, które można dobierać w szerokich granicach zależnie od wyjściowych substratów, jak i od stopnia przereagowania czy też od wielkości cząsteczek.

Alkohole dobiera się z grupy: glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol polietylenowy, glikol polipropylenowy i mieszaniny glikoli, przy czym ciężar cząsteczkowy powinien być mniejszy od 200.

Z kwasów wielokarboksylowych stosuje się kwas dwuglikolowy

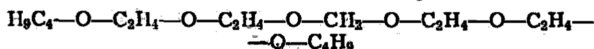


$(HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2—O—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH)$, oksa-octowo-propionowy $(HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2—O—CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH)$ i oksa-dwupropionowy $(HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH_2—O—CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH)$.

Do reakcji bierze się na 1 mol kwasu oksa-dwukarboksylowego 1,08÷1,3 mola glikolu. Nadmiar alkoholu jest konieczny w celu zwiększenia stopnia przereagowania. Produkt estryfikacji powinien mieć ciężar cząsteczkowy pomiędzy 250 a 1000, a najlepiej między 350 a 600.

Najczęściej używany dwuglikolan glikolu etylenowego ma c.wł. 1,35; refrakcję 1,475; $M = 300 \div 400$ [1, 49].

Z alifatycznych eterów glikoli najbardziej polecany jest plastyfikator ZP-211, którego frakcja TP-90B jest dwu(butoksyetoksyetoksy)metanem o wzorze strukturalnym



$$H_9C_4—O—C_2H_4—O—C_2H_4—O—CH_2—O—C_2H_4—O—C_2H_4—$$
$$—O—C_4H_9$$

Związek ten występuje pod różnymi nazwami jak: dwu(butoksyetoksyetylo)formal; dwu(1,4,7-trioksaundecylo)metan lub dwu(3,6-dioksadecylo)formal. Jest to bardzo ważny plastyfikator dla wielu lepiszczy [60, 87].

Estry kwasu fosforowego należą do powszechnie znanych plastyfikatorów. Są to fosforany: trójkrezylu, trójfenylu, etylu-dwufenylu, trójbutylu, oktylu-dwufenylu. Grupę tę reprezentuje także plastyfikator Cellosolve o wzorze $OP(OCH_2CH_2—O—C_4H_9)_3$ [38, 50, 77, 87].

Sulfonamidy. Plastyfikatory tego rodzaju nadają się tylko dla niektórych lepiszczy. Tak np. dla estrów celulozy lub polilaktamów mogą być plastyfikatorami N-etylo-o-toluenosulfonamid lub N-etylo-p-toluenosulfonamid [38, 75].

Do grupy węglowodorów, olejów, pochodnych ropy naftowej i innych należą: plastyfikatory Pentaryl A — monoamylodwufenyl, Paraflux — mieszanina nasyconych polimerów węglowodorowych, Circosol-2XH — węglowodory naftowe o c.wł. 0,94 i lepkości Saybolta ok. 2000 sek w 37,8°C, jak również olej rycynowy (najczęstszy zmiękczacz asfaltów), benzofenon [3, 40, 58, 61, 63, 64, 71].

Grupa alkoholi zawiera nielotne ciekłe alkohole alifatyczne typu glikoli, jak glikol etylenowy, dwu-, trój-, polietylenowy, glikole polipropylenowe itp.; alkohole aromatyczno-alifatyczne, jak np. alkohol benzylowy (dobry plastyfikator żywic poliestrowostyrenowych) [39, 59, 67, 69].

Plastyfikatory dodaje się do lepiszczy w ilościach bardzo różnych, zależnych od samego zmiękczacza, od lepiszcza i składników paliwa jak i od żądanych własności paliwa. Jednak powinno ich być więcej od 25% objętościowo, najlepiej 50%, a nie więcej niż 82% składnika palnego.

7. INNE SKŁADNIKI PALIW STAŁYCH

Poza utleniaczem, składnikiem palnym i substancją palną nieorganiczną w paliwach występują już w dużo mniejszych ilościach inne składniki, jednak nie mniej ważne. Niektóre z nich, jak wulkanizatory czy katalizatory polimeryzacji, nie wymagają szerokiego omówienia, gdyż są to substancje powszechnie znane w dziedzinie chemii polimerów czy naturalnych kauczuków. Inne dodatki są jednak specyficzne dla paliw stałych i będą szerzej opisane.

7.1. Stabilizatory

Stabilizatory są to substancje przeciwdziałające starzeniu się paliwa, przedłużające przeto czas użyteczności liczony od chwili wyprodukowania ziarna. Stabilizatorami są różnego rodzaju związki działające w różny sposób, dobierane wg mechanizmu starzenia danego paliwa. Na starzenie bowiem wpływa bardzo wiele czynników — często równocześnie kilka z nich.

Starzeniem nazywa się zmiany własności fizycznych i chemicznych spowodowane zjawiskami depolimeryzacji, przerwaniem łańcuchów lepiszcza, krystalizacją lepiszcza, zmianami faz, działaniem utleniacza itp., w związku z czym uwidocznia się wzrost frakcji rozpuszczalnej w odpowiednich rozpuszczalnikach (wyekstrahowanej z lepiszcza), zmniejszenie ilości wiązań poprzecznych (mierzonych metodą pęcznienia). Rozpad łańcuchów jest wynikiem utleniania, redukcji, hydrolizy itp.

W wyniku reakcji rozkładu powstają pewne ilości związków lotnych, co powoduje wzrost porowatości. Jeśli chodzi o szybkość krystalizacji, to jest ona największa tuż poniżej temperatury topnienia i dlatego należy unikać przetrzymywania paliwa przez

dłuższy czas w takich temperaturach. Utleniacz powoduje starzenie poprzez reakcje na granicy faz ze składnikiem palnym oraz poprzez reakcje części utleniacza rozpuszczonego w składniku palnym. Ponadto okazało się, że katalizatory utwardzania czy polimeryzacji mogą wpływać na rozkład lepiszcza (np. nadtlenki organiczne rozkładają gumę).

Aby przeciwdziałać starzeniu, należy dobierać lepiszcza stabilne termicznie i chemicznie, należy unikać słabych wiązań, pożądane są grupy o dużej energii rezonansu, trzeba unikać substancji łatwo krystalizujących; katalizatorów polimeryzacji czy utwardzania powinno się używać w małej ilości albo wcale, utleniacze należy stosować obojętne; na koniec, trzeba stosować stabilizatory.

Stabilizatory działają w różny sposób — jedne chemicznie inne fizycznie. Sposób chemiczny polega na wiązaniu produktów rozkładu paliwa, które byłyby autokatalizatorami dalszego rozkładu. Inną grupę stabilizatorów przedstawiają antyutleniacze przeciwdziałając utlenianiu lepiszcza przez reakcję ze środkami utleniającymi (same ulegają utlenieniu).

Stabilizatory oddziałujące fizycznie są przeważnie substancjami powierzchniowo czynnymi i w większości omówione będą przy tej grupie związków pod innym kątem widzenia ich własności, ważniejszych niż działanie stabilizujące. Należy tylko wspomnieć o mechanizmie ich działania. Otóż, substancje powierzchniowo czynne, adsorbując się na granicy faz utleniacz-składnik palny, stwarzają warstwę oddzielającą te dwie substancje, przez co uniemożliwiają reakcje utleniania.

Miarą stabilności paliw rakietowych jest próba na gazowanie. Oznacza się ilość produktów gazowych (objętościowo) wydzielonych z 1 g paliwa w 135°C podczas ogrzewania jedno-, dwu- i trzygodzinnego [80]. Jeśli po pierwszej godzinie wydzieli się ∼ 2 cm^3 gazów na gram substancji, to paliwo powinno być trwałe w 77°C przez 30 dni. W celu zmniejszenia gazowania dodaje się stabilizatorów zwanych inhibitorami gazowania [49, 80].

Poszukiwania i badania nad stabilizatorami rozpoczęły się wraz z wynalezieniem prochów nitrocelulozowych. Powstał bowiem problem wiązania kwaśnych produktów rozkładu, które działały katalitycznie na dalszy rozkład, prowadzący często do samozapalenia lub wybuchu. Stosowano przy tym substancje zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. Niektóre z nich używa się do dnia dzisiejszego.

7.1.1. Stabilizatory nieorganiczne

Stabilizatorami nieorganicznymi są przede wszystkim sole kwasu węglowego. Jest to zrozumiałe, gdyż produkty rozkładu paliw mają charakter kwasowy i wypierając gazowy CO_2 tworzą sole już nie korodujące ziarna. Stosuje się więc: węglany sodu, wapnia, magnezu, amonu, a także kwaśny węglan sodowy. Jeśli chodzi o węglan sodowy (Na_2CO_3), to rzadko udaje się go użyć bez ujemnych skutków, gdyż jego duża alkaliczność może powodować rozkład lepiszcza; nie nadaje się on do prochów nitrocelulozowych. Kwaśny węglan sodowy nie oddziałuje już tak alkalicznie, przez co jest lepszy od węglanu dwusodowego. Węglany wapnia i magnezu jako trudno rozpuszczalne nie wykazują odczynu alkalicznego, mogą być z powodzeniem używane nawet do łatwo rozkładających się lepiszczy, lecz stabilizująco działają dopiero w większych ilościach. Takie zwiększenie zawartości substancji nieorganicznych wpływa jednak niekorzystnie na zmniejszenie impulsu właściwego. Wszystkie węglany mają ponadto tę wadę, że w reakcji z kwaśnymi produktami rozkładu paliwa wydzielają gazowy CO_2, co zwiększa porowatość ziarna [33, 64, 76].
Stabilizatorem nieorganicznym, eliminującym powyższą niedogodność, jest tlenek magnezu (MgO). Jest on składnikiem paliw b. często stosowanym, gdyż ma ponadto zdolność zwiększania prędkości spalania i jest środkiem przeciwdymotwórczym. Występuje w paliwach w ilości 0,2÷0,5%, a licząc na 100 cz. wag. żywicy dodaje się go 0÷5 cz. wag. [36, 59, 61, 63].

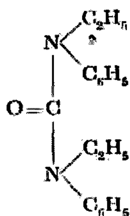
7.1.2. Stabilizatory organiczne

Stabilizatory te powszechnie są używane i tworzą zasadniczo dwie grupy związków: sole nieorganiczne słabych kwasów organicznych oraz aminy lub amidy.

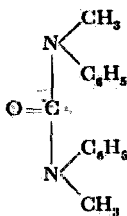
Sole słabych kwasów organicznych działają podobnie do węglanów nieorganicznych z tym, że wydzielany kwas organiczny jest cieczą lub ciałem stałym. Tak np. paliwo z chlorkiem poliwinylu podczas utwardzania w podwyższonej temperaturze wydziela pewne ilości chlorowodoru (HCl), który działa korodująco na ziarno. Dodatek 0,5÷1% rycynianu baru zapobiega całkowicie korozji [37].

Związki typu amidów — pochodne mocznika — są dobrymi, od dawna znanymi stabilizatorami. Zwłaszcza centralit I (*sym*-dwuetylo-dwufenylomocznik) i centralit II (*sym*-dwumetylodwu-

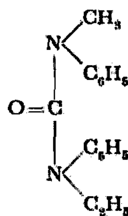
fenylomocznik) oraz centralit mieszany (N-etylo-fenylo-N'-metylo-fenylomocznik) a także akardyt (*asym*-dwufenylomocznik).



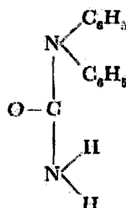
centralit I



centralit II



centralit mieszany



akardyt

Stosuje się je do paliw koloidalnych. Działają stabilizująco, tworząc związki z tlenkami azotu powstałymi w paliwie w procesie starzenia. Mianowicie pierścienie aromatyczne ulegają nitrowaniu, często też ulega rozpadowi wiązanie między atomem azotu a grupą —CO— i tworzą się nitrozoaminy. Centrality jak i akardyt używa się najczęściej w ilości 1% w stosunku do całego paliwa [6, 76, 77, 78].

Bardzo częstym stabilizatorem-antyutleniaczem jest fleksamina (Flexamine). Jest to mieszanina 65% kompleksu dwuaryloaminy z ketonem i 35% N,N'-dwufenylo-*p*-fenylenodwuaminy



Mieszaninę tę stosuje się w ilości 3÷5% w stosunku do żywicy, w stosunku do całego składnika palnego ∼ 2%, a w stosunku do paliwa ∼ 0,3%, przy czym często dodaje się jeszcze innego stabilizatora (np. fenylo-*β*-naftyloaminy).

Stabilizatory — inhibitory gazowania są to aminy aromatyczne lub alkilo-aromatyczne o wzorze $RZ(NR'R'')_x$; Z-pierścień aromatyczny, fenyl lub naftyl; R = H, alkil o 1÷12C; R' i R'' = H, alkil o 1÷4C; x = 1÷3.

W szczególności są to:

anilina	dwufenyloamina
dwunaftyloamina (α lub β)	fenylonaftyloamina (α lub β)
1-naftyloamina	toluidyny
ksylidyny	p-dodecyloanilina
N-metyloanilina	N,N-dwumetyloanilina
N-II-rz. butyloanilina	dodecylodwuaminonaftalen
dwuaminobenzeny	N-II-rz. butylodwuaminobenzen
dwuaminonaftaleny	N-metylodwuaminonaftalen
metylodwuaminonaftalen	trójaminobenzeny
trójaminonaftaleny	trójaminotolueny
trójaminometylonaftalen	

Amin tych używa się w ilości mniejszej od 10% lepiszcza, w stosunku do całego paliwa 0,5% i nie więcej niż 4%.

Skuteczność działania niektórych amin jako inhibitorów gazowania dla paliwa o składzie

	%
azotan amonowy (NH_4NO_3)	73,00
nierozp. błękit pruski	3,00
Norit A (rodzaj sadzy)	0,80
sadza	0,20
octan celulozy	4,76
dwuglikolan glikolu etylenowego	7,97
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	7,97
dwuoksym acetonyloacetonu	2,30

podaje tabl. 7.1. przy 2% zawartości amin zamiast dwuoksymu.

Wynika z powyższego, że najlepsze własności stabilizujące mają N-alkilowe pochodne aniliny oraz 2,4-dwuaminotoluen i N,N-dwumetylo-p-toluidyna. Ponadto stwierdzono, że sadza i błękit pruski powodują wzrost gazowania.

Dawniej, a jeszcze i dziś powszechnie stosowanym stabilizatorem jest dwufenyloamina. Jednak w obecności sadzy i oksymów

Tablica 7.1

Wpływ inhibitorów gazowania

Inhibitor	Szybkość gazowania w $cm^3/g/godz.$		
	1 godzina	2 godzina	3 godzina
Wzorzec	21	6,4	5,8
Dwufenyloamina	8,8	4,2	—
Dwufenyloamina z paliwem bez sadzy	0,5	1,8	4,0
Fenylo-β-naftyloamina	0,0	1,0	1,7
N,N-metyloetyloanilina	0,0	0,0	1,1
Anilina	0,6	0,0	5,8
N-metyloanilina	0,6	0,3	0,3
N,N-dwumetyloanilina	0,0	0,0	1,5
2,4-dwuaminotoluen	0,0	0,0	0,6
N,N-dwumetylo-p-toluidyna	0,0	0,0	7,0
p-fenylenodwuamina	1,3	0,4	2,5
o-fenylenodwuamina	1,3	0,4	3,5
p-dodecyloanilina	4,0	—	—

nie wykazuje zadowalających wyników. Natomiast paliwo o składzie

	%
NH_4NO_3	74
octan celulozy	8,05
dwuglikolan glikolu etylenowego	5,75
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	9,2
błękit pruski	3,0

a więc bez sadzy i oksymu, wykazuje gazowanie 2 cm^3/g po pierwszej godzinie, po dodaniu 2% dwufenyloaminy gazowanie wynosi już tylko 0,5 $cm^3/g/godz.$, co jest zupełnie zadowalające.

Jeszcze silniej zaznacza się wpływ błękitu pruskiego. Zbadano paliwo, w którym zastąpiono 2/3 błękitu innym katalizatorem palenia, mianowicie dwuchromianem amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Skład paliwa jest więc następujący:

	%
NH_4NO_3	73,00
nierozp. błękit pruski	1,00
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,00

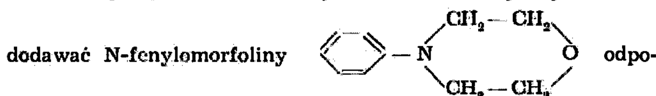
Norit A (rodzaj sadzy)	0,80
sadza	0,20
octan celulozy	4,76
dwuglikolan glikolu etylenowego	7,97
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	7,97
dwuoksym acetonyloacetonu	2,30

Paliwo to w ciągu pierwszej godziny nie gazuje, w ciągu drugiej powstaje 1 cm^3/g/godz gazu, a po trzech godzinach 3,7 cm^3/g/godz.

Po dodaniu 2% dwufenyloaminy mieszanina nie gazuje aż do 6,5 godz, a po $7^3/_4$ godziny wydziela się zaledwie 1,9 cm^3 gazu.

Przy dobieraniu odpowiednich amin należy zwracać też baczną uwagę na ich alkaliczność. Tak np. anilina ze względu na stosunkowo dużą zasadowość nie może być użyta jako stabilizator paliw koloidalnych [49, 80].

W celu polepszenia stabilizacji do amin aromatycznych można



wiednio w stosunku 5:1 [113].

7.1.3. Stabilizujące działanie środków powierzchniowo czynnych

Jak już wspomniano, środki powierzchniowo czynne przedłużają czas trwałości paliw. Np.

Paliwo 1.	%
octan celulozy	6,75
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	7,88
dwuglikolan glikolu etylenowego	5,85
dwufenyloamina	2,02
Arlacel C (środek powierzchniowo czynny — jeden z oleinianów sorbitanu)	0,10
NH_4NO_3	73,9
sadza	0,5
nierozp. błękit pruski	1,0
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,0

nie gazuje przez 2 godziny, jest trwałe przez 80 dni w temperaturze 77°C.

Paliwo 2. Podobne paliwo bez środka powierzchniowo czynnego o składzie:

	%
octan celulozy	6,9
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	8,05
dwuglikolan glikolu etylenowego	5,98
dwufenyloamina	2,07
błękit pruski	1,00
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,00
sadza	0,50
NH_4NO_3	73,50

nie gazuje po 1,5 godziny, a w 77°C jest trwałe tylko 7 dni.

Paliwo 3.

	%
octan celulozy	6,57
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	7,66
dwuglikolan glikolu etylenowego	5,70
dwufenyloamina	1,97
nierozp. błękit pruski	1,00
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,00
sadza	2,00
Span 85 (środek powierzchniowo czynny z grupy oleinianów sorbitanu)	0,10
NH_4NO_3	73,00

jest trwałe przez 30 dni w 77°C.

Paliwo 4 o składzie jak w paliwie 2 z dodatkiem 0,1% Nonisolu-250 lub 0,1% Pluronicu L-62 (odpowiednio monoester politlenku etylenu i kopolimer tlenku etylenu z tlenkiem propylenu) jest trwałe przez 30 dni w 77°C.

Wynika z powyższego, że dodatek 0,1% środka powierzchniowo czynnego potrafi przedłużyć „życie" paliwa cztery i więcej razy [43].

7.2. Substancje wpływające na szybkość spalania *r*

Należą tutaj „katalizatory" palenia, spowalniacze, modyfikatory palenia oraz grupa substancji wpływających pośrednio na szybkość spalania.

Jak to już szczegółowo omówiono, sposoby działania „katalizatorów" palenia są bardzo różnorodne i częstokroć złożone. Nie zawsze jeszcze można określić mechanizm działania konkretnego „katalizatora" lub nie zawsze daje się wyróżnić przeważający sposób działania. Ponadto nazwa „katalizator" palenia jest określeniem niezbyt właściwym, zachowanym jedynie ze względu na powszechne jej używanie.

Pod nazwą „katalizator" palenia należy rozumieć ściśle tylko takie substancje, które dodaje się do paliwa wyłącznie w celu zwiększenia szybkości spalania. Zastrzeżenie słowem „wyłącznie" oznacza, że wiele substancji dodawanych do paliw w innym celu ma uboczne działanie podobne lub takie samo jak „katalizatory" palenia, lecz należeć będą do innych grup składników ze względu na swe główne zastosowanie.

Substancje zwiększające szybkość spalania mogą być związkami organicznymi lub *nieorganicznymi a także pierwiastkami*. Przy czym związki organiczne działają poprzez absorpcję wysokoenergetycznego promieniowania, przez egzotermiczny rozkład a także na skutek chemiluminescencji cząsteczek C_2^* itp. Jeśli są to sole organiczne metali, to można się też spodziewać chemiluminescencji tych metali (jeśli oczywiście metal ten posiada wysokoenergetyczne stany wzbudzenia).

Związki *nieorganiczne* działają w podobny sposób. Natomiast pierwiastki metaliczne wpływają albo poprzez chemiluminescencję, albo przez egzotermiczną reakcję z utleniaczem.

Chromiany

Do szeroko stosowanych „katalizatorów" palenia należą chromiany, dwuchromiany, *trójchromiany i czterochromiany*. Sam chrom nie wykazuje chemiluminescencji i nie jest efektywny, nie znalazł więc zastosowania. Natomiast chromiany i wielochromiany działają poprzez egzotermiczny rozkład oraz posiadają od dawna znaną własność absorpcji promieniowania wysokoenergetycznego. Do tego może się też dołączyć chemiluminescencja wzbudzonych atomów potasu czy ołowiu w przypadku użycia $K_2Cr_2O_7$ lub $PbCrO_4$.

Najlepszym z tej grupy okazał się dwuchromian amonu. Ma on największe ciepło rozkładu na skutek wewnątrzcząsteczkowego utlenienia grup NH_4^+



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

Dodaje się go do paliwa po zmieszaniu z utleniaczem. Rozdrobnienie powinno być rzędu 0,02÷40 μ wielkości cząstek, a najlepiej ~ 15 μ. Używane ilości dochodzą od 3 — 10% paliwa. Lepiej jest jednak trzymać się dolnej granicy. Dwuchromian amonu może być też używany w mieszaninie z innymi „katalizatorami" i wówczas stosuje się go w mniejszej ilości.

Prócz wymienionych stosuje się chromiany amonu $(NH_4)_2CrO_4$, sodu Na_2CrO_4 i potasu K_2CrO_4, a także dwuchromian sodowy $Na_2Cr_2O_7$. Z soli organicznych okazały się użyteczne chromiany amin alifatycznych i cykloalifatycznych, np. chromiany etylenodwuaminy czy dwumetylopiperazyny. Chromianów organicznych używa się w ilości do 4% paliwa. [36, 39, 43, 44, 49, 61, 62, 63, 65, 67, 80, 81].

Z wielochromianów — trójchromian amonu $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ i czterochromian amonu $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ w ilości do 1% paliwa wpływają na zwiększenie szybkości spalania o ok. 45%, na zmniejszenie współczynnika temperaturowego szybkości spalania przy stałym ciśnieniu u o ok. 15÷40%, na zmniejszenie współczynnika temperaturowego ciśnienia π_p o ok. 30÷40%.

Wpływ ten dla paliwa o składzie:		%
NH_4ClO_4		75,00
poliester		12,35
glikol etylenowy	47,00%	
kwas adypinowy	49,45%	
bezwodnik maleinowy	3,55%	
styren		12,35
wodoronadtlenek kumenu		0,25
lecytyna		0,05
		100,00

(utwardzonego w 104°C) w temp. 15,6°C oraz przy ciśnieniu 70,3 kG/cm² przedstawia tabl. 7.2.

Trój- i czterochromiany stosuje się w ilości 0,10÷4,0% paliwa. Temperatura ich rozkładu jest wyższa od 238°C [5, 80].

Podobnie do chromianów oddziałuje molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$ poprzez egzotermiczny rozkład, rzadko jednak używany [60]. Z innych związków chromu, również rzadko, używa się $Cr(NO_3)_3$, natomiast na szersze omówienie zasługuje tlenek chromu Cr_2O_3.

Tablica 7.2

Wpływ $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ na szybkość spalania oraz na współczynniki u, π_p i n

	Szybkość spalania r [cm/sek]	u [%/1°C]	π_p [%/1°C]	n
Wzorzec I	0,693	0,25	0,45	0,42
Wzorzec + 1% $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	1,003	0,16	0,27	0,40
Wzorzec II	0,688	0,27	0,56	0,51
+ 0,10% $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	0,864	0,22	0,38	0,45
+ 0,25% $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	0,930	0,23	0,38	0,41
+ 0,50% $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	0,915	0,29	0,54	0,44
+ 1,00% $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	0,947	0,23	0,40	0,40

Tlenki metali

Tlenek chromu Cr_2O_3 jest związkiem trwałym, oddziałuje jedynie poprzez absorpcję promieniowania. Efekt ten może być znacznie wzmocniony różnymi dodatkami. Dlatego Cr_2O_3 najczęściej występuje z innymi tlenkami, które przeważnie są pochodnymi metali zdolnych do chemiluminescencji. Są to Fe_2O_3, Fe_3O_4, TiO_2, SnO_2, CuO, PbO, Pb_2O_3 a także ZnO, Al_2O_3 itp. Tlenków tych dodaje się do tlenku chromu od śladów do 50%. Użyteczna jest też mieszanina Cr_2O_3 z krzemianem glinu (aktywowanym kwasem) spotykanym pod nazwą „Filtrol". Stosuje się 1÷4% powyższych „katalizatorów". Przy 1% zawartości — wzrost szybkości spalania wynosi około 0,3 cm/sek [36, 59, 80, 82].

Niektóre tlenki, jak Fe_2O_3, Fe_3O_4, Pb_2O_3, PbO, CuO, mogą być użyte samodzielnie w ilościach od 0,2÷7% i o rozdrobnieniu ok. 15 μ (wielkość cząstek) [61, 76, 77].

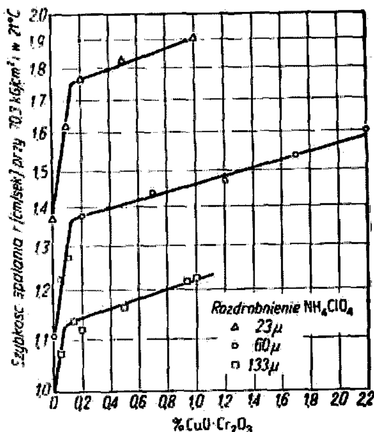
Chrominy

Jednym z najbardziej efektywnych „katalizatorów" palenia okazał się chromin miedziowy $CuO \cdot Cr_2O_3$ [36, 39, 58, 67, 80, 88].

Inne chrominy są mniej efektywne, lecz również niekiedy stosowane. Aktywność chrominu miedziowego zależy od jego czystości. Zanieczyszczony chromin nieprzereagowanymi CuO i Cr_2O_3 jest efektywniejszy niż czysty związek. Różnice te jednak są niewielkie, gdyż chromin miedziowy jest bardzo aktywny we wszyst-

kich formach. Aktywność ta zależna jest także od rozdrobnienia, co wskazuje tabl. 7.3 dla paliw opartych na NH_4ClO_4 (lub $KClO_4$) i składniku palnym złożonym z polichlorku winylu i sebacynianu dwubutylu w stosunku 1:1. Niektóre z powyższych danych przedstawione są na rys. 7.1.

Wynika z tego, że największy przyrost szybkości spalania obserwuje się przy zawartości $CuO \cdot Cr_2O_3$ 0,1÷0,15%. Obniżenie rozdrobnienia utleniacza z 133 μ do 60 μ powoduje wzrost szybkości spalania o 14%, a obniżenie do 23 μ wzrost o 42%; jednocześnie obniżenie wielkości cząstek utleniacza prowadzi do zwiększenia efektywności $CuO \cdot Cr_2O_3$. I tak 1-procentowy dodatek chrominu przy rozdrobnieniu 133 μ zwiększa szybkość spalania o 29%, przy rozdrobnieniu 60 μ o 32%, a przy 23 μ o 39%. Ponadto ten sam chromin dla paliw opartych na nadchloranie potasu ($KClO_4$) pozostaje bez wpływu albo nawet jest zdolny obniżyć szybkość spalania.



Rys. 7.1. Wpływ rozdrobnienia utleniacza na efektywność $CuO \cdot Cr_2O_3$

Jeśli chodzi o inne chrominy, to w porównaniu z $CuO \cdot Cr_2O_3$ dla paliwa o składzie NH_4ClO_4, poliester i styren 1 : 1 i o rozdrobnieniu utleniacza 60 μ przedstawia je tabl. 7.4, gdzie od razu daje się zauważyć, że żaden inny chromin nie przewyższa efektywnością chrominu miedziowego.

Powyższe chrominy otrzymuje się w następujący sposób. 72,6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ rozpuszcza się w 240 ml wody. Podgrzewa się do 70°C i dodaje roztwór 37,8 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ w 180 ml wody z 45 ml 28-procentowego NH_3 aq. Po zmieszaniu powstaje osad — jest to obojętny chromian amonowomiedziowy, który suszy się w 110°C. Po wyprażeniu w tyglu powstaje chromin miedziowy, tzw. niewymywany. Jeśli uprzednio osad został już dwu-

Tablica 7.3

Wpływ $CuO \cdot Cr_2O_3$ na szybkość spalania niektórych paliw opartych na polichlorku winylu

Utleniacz [%]	Średnia wielkość cząstek [μ]	$CuO \cdot Cr_2O_3$ [%]	Szybkość spalania przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	Przyrost r [%]	n przy 70,3 kG/cm²
1	2	3	4	5	6
NH_4ClO_4 75	60	—	1,102	—	0,42
		0,05	1,232	12	0,41
		0,10	1,283	16	0,37
		0,20	1,377	25	0,37
		0,50	1,407	28	0,37
		1,00	1,455	32	0,36
		1,50	1,526	38	0,38
		2,00	1,600	45	0,38
		3,00	1,557	41	0,36
77,5	60	—	1,219	—	0,43
		1,00	1,575	29	0,36
80	60	—	1,321	—	0,47
		0,05	1,473	12	0,41
		0,08	1,499	13	0,41
		0,14	1,549	17	0,39
		0,20	1,600	21	0,39
		0,60	1,600	33	0,37
		1,00	1,778	35	0,38
75,0	23	—	1,372	—	0,48
		0,10	1,628	19	0,38
		0,20	1,758	28	0,38
		0,50	1,831	34	0,38
		1,00	1,900	39	0,41
75,0	133	—	0,965	—	0,45
		0,02	0,983	2	0,39
		0,05	1,073	11	0,40
		0,14	1,138	18	0,37
		0,20	1,112	15	0,39
		0,50	1,168	21	0,38
		0,95	1,214	26	0,38
		1,00	1,250	29	0,38
70,0	60	—	0,800	—	0,60
		0,10	0,965	17	0,32
60,0	60	—	0,541	—	0,64

1	2	3	4	5	6
		0,10	0,678	25	0,21
		1,00	0,838	55	0,37
60,0	60	—	0,325	—	0,64
		0,10	0,419	29	0,31
		1,00	0,565	73	0,41
$KClO_4$ 80	zmielony w	—	2,485	—	0,70
	mikromłynku	0,10	2,485	0	0,69
	6900	0,50	2,485	0	0,63
	obr/min				
70		—	1,778	—	0,85
		0,50	1,676	−6	0,76

krotnie przemyty rozcieńczonym kwasem octowym, to po wysuszeniu i wyprażeniu otrzymuje się chromin tzw. wymywany $CuO : Cr_2O_3 = 1 : 1$.

Chromin miedziowy $CuO : Cr_2O_3 = 84 : 15,3$ otrzymuje się przez wyprażenie osadu powstałego przez zmieszanie roztworów 127 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ w wodzie i 12,8 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i przez zobojętnienie NH_3 aq.

Tablica 7.4

Wpływ różnych chromianów i chrominów na szybkość spalania niektórych paliw z lepiszczem poliestrowo-styrenowym

Katalizatory	%	Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	Przyrost r [%]	n przy 70,3 kG/cm²
	—	1,103	—	0,42
Chromian amonowo-miedziowy	1	1,354	23	0,402
Wymywany $CuO \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1)	1	1,387	26	0,381
Niewymywany $CuO \cdot Cr_2O_3$	1	1,443	31	0,371
Chromin miedziowo-kadmowo-cynkowy	1	1,331	21	0,415
$CuO \cdot Cr_2O_3$ (84 : 15,3)	1	1,484	35	0,352
Chromin miedziowo-magnezowy	1	1,417	29	0,324
Chromin żelazowy	0,25	1,255	14	0,39
Chromian amonowo-miedziowo-kadmowo-cynkowy	1	1,293	17	0,42

Chromin miedziowo-kadmowo-cynkowy otrzymuje się przez wyprażenie osadu powstałego przez zmieszanie roztworów 4,6 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 4,8 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i 47,4 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 100 ml wody i 25,2 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ w 100 ml wody, i następne zobojętnienie 28-procentowym roztworem amoniaku w ilości 15 ml.

Chromin magnezowo-miedziowy otrzymuje się przez wyprażenie osadu powstałego przez zmieszanie roztworów 63 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ i 32 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ z 3,2 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i następne zobojętnienie NH_3 aq.

Chromin żelazowy, ze względu na dobrą rozpuszczalność chromianu żelazowego, otrzymuje się nieco inaczej. Rozpuszcza się w 500 ml wody 67,33 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i wytrąca się wodorotlenek amoniakiem. Następnie dodaje się wodny roztwór 50 g CrO_3. Chromian krystalizuje przy odparowywaniu; otrzymany produkt poddaje się prażeniu [89].

Nadchlorany

Bardzo aktywnymi katalizatorami okazały się nadchlorany takich metali, jak chromu (Cr), kobaltu (Co), żelaza (Fe), manganu (Mn), srebra (Ag), miedzi (Cu). Niektóre z nich zwiększają szybkość spalania więcej niż o 100% (nadchloran żelazowy).

Dla paliwa o składzie:

	%
$(NH_4)_2\ Cr_2O_7$	1,99
NH_4NO_3	72,79
poliester	9,79

glikol dwuetylenowy	43,00	cz. wag.
kwas adypinowy	44,25	„ „
bezwodnik maleinowy	1,75	„ „

styren	2,66
akrylan metylu	12,28
katalizator polimeryzacji + lecytyna	0,49
	100,00

działanie powyższych nadchloranów podaje tabl. 7.5 [90].

Tablica 7.5

Wpływ nadchloranów różnych metali na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym poliestry, styren i akrylan metylu

Nadchlorany	%	Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]
—	—	0,178
Chromowy (Cr)	1	0,305
Kobaltowy (Co)	1	0,330
Żelazowy (Fe)	1	0,381
Manganowy (Mn)	1	0,330
Srebrowy (Ag)	1	0,305
Miedziowy (Cu)	1	0,279

Krzemiany i tytaniany

Krzemiany organiczne: metylowy, etylowy, propylowy, *i*-propylowy; tytaniany: metylowy, etylowy, niektóre krzemiany nieorganiczne, jak wapniowy, oraz ziemie traktowane aminami mają zdolności zwiększania szybkości spalania paliw opartych na utleniaczu amonowym o 100%, a nawet więcej; przy czym wykazują synergiczne działanie z dwuchromianem amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Najlepszy jest „katalizator" o składzie 1÷50% $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i 50÷99% krzemianów czy tytanianów.

W tabl. 7.6 podano przykładowo wpływ krzemianu etylu na paliwo o składzie:

			%
NH_4ClO_4			85,00
poliester			3,58
	glikol etylenowy	43 cz. wag.	
	kwas adypinowy	44,25 „ „	
	bezwodnik maleinowy	1,75 „ „	
akrylan *n*-butylu			9,33
akrylan metylu			1,44
metyloetyloketonu nadtlenek			0,40
lecytyna			0,25
			100,00

Z tabl. 7.6 wynika, że 1,5-procentowy dodatek „katalizatora" mieszanego ma taki sam skutek, jaki w sumie dałyby 1% $(NH_4)_2Cr_2O_7$ i 1% krzemianu etylu [91].

Tablica 7.6

Wpływ krzemianu etylu na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym poliestry i akrylany

Katalizator	%	Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm² i w 15,6°C [cm/sek]	Δr [%]
—	—	1,016	—
Krzemian etylu	1	2,184	115
$(NH_4)_2Cr_2O_7$*	1	1,270	25
Krzemian etylu 2/3 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 1/3	1,5	2,438	140

* Dane dla samego $(NH_4)_2Cr_2O_7$ są ścisłe dla nieco innego składu paliwa, lecz ze względu na niewielkie różnice można je przyjąć i dla powyższego składu.

Sole ołowiu

Ołów jako pierwiastek o dużej chemiluminescencji zarówno sam, jak i pod postacią soli daje duży wzrost szybkości spalania. Pod tym względem jednym z najlepszych jego związków jest chlorek ołowiawy ($PbCl_2$). Dodawany w ilości 0,05÷5% do paliw opartych na utleniaczu amonowym zwiększa szybkość spalania o blisko 100%, przy czym używa go się raczej łącznie z dwuchromianem amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Np. dla paliw o składzie:

			A %	B %
$(NH_4)_2Cr_2O_7$			1,99	2,00
NH_4NO_3			72,79	76,00
poliester			9,79	5,82
glikol dwuetylenowy	43 cz. wag.	47,00%		
kwas adypinowy	44,25 „ „	49,45%		
bezwodnik maleinowy	1,75 „ „	3,55%		
styren			2,66	2,79
akrylan metylu			12,28	12,49
katalizator polimeryzacji + lecytyna			0,94	0,80
oktanian kobaltu			—	0,10
			100,00	100,00

Wpływ $PbCl_2$ jest następujący:

Paliwo	$PbCl_2$ %	Szybkość spalania przy 70,3 kG/cm² cm/sek
A	—	0,178
A	1	0,330
B	—	nie pali się
B	0,5	0,279

Chlorek ołowiawy miele się i dodaje do lepiszcza jednocześnie z utleniaczem [92].

Z innych soli ołowiu używa się jako „katalizatorów" siarczku ołowiu (PbS), azydku ołowiu (PbN_6) i stearynianu ołowiu [76, 78, 92].

Pierwiastki metaliczne

Z pierwiastków metalicznych proszek miedziowy (Cu) w ilości 0,5÷7% i o wielkości cząstek 15 μ, sproszkowane żelazo i glin także służą do zwiększania szybkości spalania. Tytan w ilości powyżej 2% zwiększa szybkość spalania, a jednocześnie jest dobrym nieorganicznym składnikiem palnym [36, 50, 59, 76, 78].

Ponadto mydła metaliczne, jak np. stearynian glinowy, w ilości ok. 2% ułatwiają utlenianie składników palnych metalicznych, jak glin (Al), magnez (Mg) itp. [79].

Grupa błękitu pruskiego

Z „katalizatorów" palenia powszechnie stosuje się dziś substancje analogiczne do błękitu pruskiego, czyli pochodne żelazi- i żelazocyjanków. Jest ich ogromna ilość, a skuteczność różnorodna. Są to błękity: pruski, stalowy, brązowy, Milori, Turnbulla, chiński, nowy, antwerpski, mineralny, berliński, hamburski, wodny, Williamsona, Erlangera, paryski i in. Najczęściej spotyka się błękity Milori i pruski.

Błękit Milori jest produktem utleniania pasty żelazocyjanku potasu $K_4Fe(CN)_6$ i siarczanu żelazawego $FeSO_4$ w obecności małych ilości kwasów naftenowych. Mikrogram elektronowy przy powiększeniu 50 000-krotnym pokazuje, że cząstki są jednakowej wielkości, zbliżają się do kulistych i tworzą krótkie łańcuchy. Bez kwasów naftenowych cząstki są bardziej krystaliczne, skupione i dużo większe. Ponieważ otrzymaną pastę trudno jest odwodnić w zwykły sposób, najlepszą metodą jest zmieszanie jej z plastyfikatorem i zadanie środkiem powierzchniowo czynnym, zdolnym wyprzeć wodę z powierzchni „katalizatora", a który łatwo usunąć podczas suszenia. Takim środkiem powierzchniowo czynnym jest Ethomeens — tlenek etylenu podstawiony alkilo-

aminami. Kwasów naftenowych dodaje się do błękitu Milori 1,5÷2,5%.

Błękitów pruskich są dwa rodzaje: nierozpuszczalne i rozpuszczalne w wodzie. Nierozpuszczalny to np. żelazocyjanek żelazowy $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, rozpuszczalne to żelazocyjanki: żelazowo-potasowy, żelazowo-sodowy, żelazowo-amonowy, żelazowo-amonowo-sodowy.

Bardziej efektywne są błękity nierozpuszczalne, lecz paliwa zawierające ich mniej niż 6% są trudne do zapalenia, chociaż są łatwo zapalne pod zwiększonym ciśnieniem. Natomiast błękity pruskie rozpuszczalne ułatwiają zapłon przy normalnym ciśnieniu.

Znany jest jeszcze jeden rodzaj błękitu pruskiego: błękit pruski amoniakalny. Ma on własności „katalityczne" błękitu pruskiego nierozpuszczalnego, a jednocześnie własności ułatwiania zapłonu — jak błękity rozpuszczalne, powyżej zawartości 3÷4%.

Błękit pruski amoniakalny otrzymuje się działając na nierozpuszczalny błękit pruski gazowym amoniakiem. Szybkość reakcji między tymi dwoma substancjami wzrasta tylko do 60°C. Powstały błękit pruski amoniakalny po ochłodzeniu ma silny zapach amoniaku, lecz zapachu tego można się pozbyć przez kilkugodzinne ogrzewanie w 70°C, przy czym aktywności błękitów pruskich amoniakalnych z zapachem i bez zapachu nie różnią się między sobą.

Przez zadanie amoniakiem różnych błękitów pruskich nierozpuszczalnych, o różnych aktywnościach i otrzymanych w różny sposób, powstają błękity amoniakalne o jednakowych własnościach.

Z innych żelazocyjanków znalazły też zastosowanie żelazocyjanki niklu i miedzi.

Wszystkie omówione „katalizatory" żelazo- i żelazicyjankowe dodaje się w ilościach 0÷15 cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa, a najlepiej 1÷4 części na 100 cz. wag. paliwa. Działają one przede wszystkim na skutek głębokiej ciemnej barwy poprzez absorpcję a także przez chemiluminescencję atomów żelaza, wzbudzonych cząstek C_2, czy też rodników —CN itp. [1, 36, 39, 44, 49, 60, 61, 63, 64, 65, 67, 80, 81, 87].

Nitrozwiązki

Z „katalizatorów" organicznych stosuje się sole kwasów pikrynowego i styfnowego (2,4,6-trójnitrorezorcyny). Działają one przez egzotermiczny rozkład lub przez chemiluminescencję me-

tali wchodzących w skład związków. Z pikrynianów są to: sole potasu (K), wapnia (Ca), litu (Li), chromu (Cr), amonu (NH_4^+), sodu (Na), miedzi (Cu), cynku (Zn), kadmu (Cd), niklu (Ni), glinu (Al), żelaza (Fe), strontu (Sr), cezu (Cs), berylu (Be), mocznika, n-heptyloaminy; pikryniany czteroetyloaminowy i N-metylopirydyniowy. Ze styfnianów są to: sole sodu (Na), ołowiu (Pb), amonu (NH_4^+), srebra (Ag), potasu (K), wapnia (Ca), baru (Ba), rubidu (Rb), magnezu (Mg), pirydyny, guanidyny, guanylomocznika, izopropyloaminy.

Pikrynianów i styfnianów dodaje się 2÷20%, a wielkość ich cząstek jest rzędu ok. 0,04—2 mm [36].

Wpływ niektórych z wyżej opisanych katalizatorów odzwierciedla tabl. 7.7 dla paliwa podstawowego o składzie 16,5% składnika palnego i 83,5% azotanu amonowego (NH_4NO_3).

Składnik palny jest następujący:	cz. wag.
kopolimer Bd/MVP 90 : 10	100
sadza	22
stabilizator	3
dwu(butoksyetoksyetoksy)formal	20
MgO	5

Paliwo to było formowane w pręty o średnicy 0,475 cm i utwardzane w 82,2°C przez 24 godziny. Pręty te były cięte na kawałki o długości 17,78 cm, pokrywane całe, oprócz końca, substancją niepalną, umieszczane w bombie ciśnieniowej pod żądanym ciśnieniem w atmosferze azotu. Bombę umieszczano w łaźni w temp. 21,1°C i mierzono czas palenia pręta długości 12,7 cm.

W tabl. 7.8 podano kilka danych uwzględniających jeszcze inne sole pikrynowe czy styfnowe.

Wpływ niektórych „katalizatorów" wg danych dla paliw o składzie podanym w tabl. 7.9 najlepiej można porównać na podstawie tabl. 7.10, z której wynika, że największy przyrost daje dwuchromian amonu, podczas gdy chromin miedziowy daje przyrost prędkości spalania więcej niż dwa razy mniejszy; pikrynian sodowy dopiero w ilości 2,5-krotnie większej dorównuje chrominowi miedziowemu. Natomiast wszystkie „katalizatory" zmieszane razem wykazują większy przyrost szybkości spalania, niżby to wynikało z sumy przyrostów dla poszczególnych składników. Mieszanina „katalizatorów" daje więc działanie synergiczne [36].

Z innych związków organicznych jako „katalizatory" palenia znalazły zastosowanie — barbituran jednosodowy (1÷10%), N-tlenek pirydyny 1÷5% (egzotermiczny rozkład) oraz barwniki organiczne [65, 67, 81].

Tablica 7.7

Wpływ niektórych „katalizatorów" palenia na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90 : 10

Nr paliwa	Cz. wag. „katalizatora" na 100 cz. wag. „paliwa podstawowego"								Szybkość spalania r	
	Błękit Milori	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$CuO \cdot Cr_2O_3$	Styfnian dwusodowy	CuO	Cu	Pikrynian mocznika	Styfnian dwupotasowy	przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]
1	2								0,366	0,533
2	2	4							0,565	0,711
3	2			4					0,438	0,561
4			4						0,315	0,463
5		4	4						0,472	0,628
6		4	4	4					0,739	0,942
7		6	4	4					0,704	0,819
8		2	4	4					0,518	0,711
9		4	2	4					0,653	0,858
10		4	8	4					0,678	0,897
11		4	4	2					0,571	0,749
12		4		4	4				0,599	0,770
13		4		4		4			0,610	0,749
14		4	4				6		0,721	0,895
15		4	4					4	0,714	0,895

Tablica 7.8

Wpływ niektórych pikrynianów i styfnianów na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90:10

Nr paliwa	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ cz. wag./100 cz. wag. „paliwa podst."	$CuO \cdot Cr_2O_3$ cz. wag./100 cz. wag. „paliwa podst."	Sole trójnitrofenolowe	Cz. wag./100 cz. wag. „paliwa podst."	Szybkość spalania r	
					przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]
1	4	4	Styfnian mocznika	4,0	0,516	0,688
2	4	4	Pikrynian mocznika Styfnian potasowy	6,0 4,0	0,571	0,777
3	4	4	Dwupikryloamina	6,0	0,571	0,749
4	4	4	Pikrynian sodowy	10,0	0,920	1,168

Tablica 7.9

Skład kilku paliw z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90:10

Składniki	Skład [cz. wag.]				
	1	2	3	4	5
Składnik palny	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
NH_4NO_3 ⌀ 40 μ	83,5	83,5	83,5	83,5	83,5
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ ⌀ 15 μ	0	4,0	0	0	4,0
$CuO \cdot Cr_2O_3$ ⌀ 3 ÷ 4 μ	0	0	4,0	0	4,0
Pikrynian sodowy (0,23—0,15 mm 65 ÷ 100 sito amerykańskie)	0	0	0	10,0	10,0

Tablica 7.10

Wpływ niektórych „katalizatorów" palenia na szybkość spalania paliw podanych w tabl. 7.9

Nr paliwa	Szybkość spalania r			
	przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przyrost szyb. spal. Δr [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	przyrost szyb. spal. Δr [cm/sek]
1 (wzorzec)	0,175	–	0,272	—
2	0,488	0,313	0,641	0,369
3	0,315	0,140	0,463	0,191
4	0,317	0,142	0,429	0,157
5	0,889	0,714	1,123	0,851

Barwniki organiczne zasługują na szersze omówienie, gdyż z powodzeniem zastępują „katalizatory" nieorganiczne.

Barwnikami tymi są: czerń anilinowa, indofenole, różnego rodzaju błękity. Wszystkie działają na skutek absorpcji promieniowania, gdyż mają głębokie zabarwienie przechodzące w czerń. Około 2,5-procentowy dodatek tych barwników zwiększa szybkość spalania o 30÷40%. W mieszaninie z „katalizatorami" nieorganicznymi wykazują one działanie synergiczne.

Jeden z takich barwników indofenolowych można otrzymać przez ogrzewanie 10 cz. wag. 2,4-dwunitro-4'-hydroksydwufenyloamlny z 18 cz. wag. suchego czterosiarczku sodu w 50÷60 cz. wag. alkoholu, w autoklawie, w temp. 135—145°C pod ciśnieniem 8÷10 ata, przez 3÷4 godzin. Alkohol oddestylowuje się i barwnik krystalizuje z roztworu macierzystego.

Najczęściej jednak stosuje się barwniki handlowe, jak: błękity bezpośrednie — Pyrogene Direct Blue RL-CL oraz Pyrogene Direct Blue GLR-CL, błękit siarkowy bezpośredni BN (Sulfogene Direct Blue BN), błękit siarkowy brylantowy BGL (Sulfogene Brilliant Blue BGL), błękit siarkowy marynarski 4RCF Supra (Sulfogene Navy Blue 4RCF Supra).

Tablica 7.11

Wpływ barwników organicznych na szybkość spalania paliw z lepiszczem zawierającym octan celulozy

Barwnik (w nawiasach wskaźnik barwy)	Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm²		Przyrost szyb. spal. [%]	n
	wzorzec [cm/sek]	paliwo badane [cm/sek]		
Siarkowy błękit bezpośredni BN (956)	0,203	0,279	38	0,83
Siarkowy błękit brylantowy BGL (961)	0,203	0,279	38	0,78
Siarkowy błękit marynarski 4RCF Supra (959)	0,203	0,254	25	0,76
Pirogeniczny błękit bezpośredni RL-CL (956)	0,254	0,356	40	0,70
Pirogeniczny błękit bezpośredni GLR-CL (959)	0,254	0,330	30	0,73

Ich wpływ na szybkość spalania podaje tabl. 7.11 dla paliwa o składzie:

	%
octan celulozy	5,8
dwuglikolan glikolu etylenowego	9,6
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	9,6
błękit pruski	2,0
NH_4NO_3	73,0

przy czym 10% lepiszcza (co stanowi 2,5% paliwa) zastępuje się przez barwnik [49].

Sole aromatycznych kwasów amino-karboksylowych

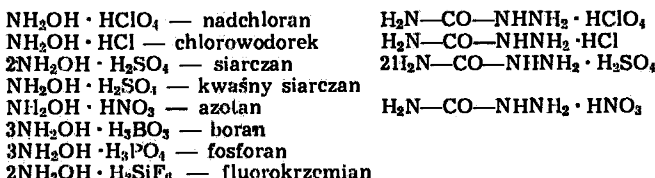
Stwierdzono, że „katalizatory" nieorganiczne podczas spalania paliwa dają wysokotopliwe tlenki metali ciężkich (Cr_2O_3, CuO, Fe_2O_3 itp.) korodujące w znacznym stopniu dyszę (przez tarcie wywołane wyrzucaniem na zewnątrz stałych cząstek). Natomiast tlenki potasowców wykazują niższą temperaturę topnienia i wrzenia lub sublimacji i w temperaturze palenia występują w postaci gazowej. W przypadku kiedy konieczny jest równy wydatek masowy, dysza nie może zmieniać swej średnicy i nie może ulegać korozji (np. w generatorach gazowych). Wówczas w charakterze „katalizatorów" palenia używa się soli potasowców i kwasów amino-karboksylowych; są to np. sole kwasów o-aminobenzoesowego oraz antranilowego. Ilość tych soli jest uzależniona od lepiszcza, utleniacza i żądanej szybkości spalania; dla azotanu amonu i estrów celulozy z plastyfikatorem samoutleniającym wynosi 1÷6% [113].

7.2.2. Spowalniacze

Bardzo często dla szeregu paliw, zwłaszcza z utleniaczem nadchloranowym, zachodzi konieczność zmniejszenia szybkości spalania. Dokonuje się tego poprzez dodatek spowalniaczy. Jednakże w większości przypadków substancje będące spowalniaczami dla szybkopalnych paliw z nadchloranami są jednocześnie „katalizatorami" palenia dla paliw z azotanami (zwłaszcza z NH_4NO_3). Dlatego pod nazwą spowalniacz należy rozumieć substancję zmniejszającą szybkość spalania paliw z nadchloranami. Stosowanie spowalniaczy do paliw z azotanami byłoby zupełnie bezcelowe, gdyż paliwa te mają tak niską szybkość spalania, że najczęściej, aby podtrzymać palenie, należy stosować dodatek „katalizatorów" palenia.

Wśród spowalniaczy można wyróżnić trzy grupy: sole nieorganicznych kwasów oraz hydroksyloaminy lub semikarbazydu, heteromolibdeniany, dwuazotany dwuamin alifatycznych.

Jako spowalniacz może służyć hydroksyloamina lub semikarbazyd. Jednak lepsze okazały się ich sole, a mianowicie:



$NH_2OH \cdot HClO_4$ — nadchloran — $H_2N—CO—NHNH_2 \cdot HClO_4$
$NH_2OH \cdot HCl$ — chlorowodorek — $H_2N—CO—NHNH_2 \cdot HCl$
$2NH_2OH \cdot H_2SO_4$ — siarczan — $2H_2N—CO—NHNH_2 \cdot H_2SO_4$
$NH_2OH \cdot H_2SO_4$ — kwaśny siarczan
$NH_2OH \cdot HNO_3$ — azotan — $H_2N—CO—NHNH_2 \cdot HNO_3$
$3NH_2OH \cdot H_3BO_3$ — boran
$3NH_2OH \cdot H_3PO_4$ — fosforan
$2NH_2OH \cdot H_2SiF_6$ — fluorokrzemian

Soli tych dodaje się w ilości 0,1÷20 cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa, a najlepiej 0,5÷10 cz. wag. Spowalniacze podobnie jak „katalizatory" palenia miele się razem z utleniaczem.

Tabl. 7.12 wskazuje działanie chlorowodorków hydroksyloaminy i semikarbazydu dla paliwa o składzie 15% kopolimeru 90/10 Bd/MVP i 85% NH_4ClO_4 [114].

Tablica 7.12

Wpływ chlorowodorków hydroksyloaminy i semikarbazydu na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90:10

Nr paliwa	Spowalniacz	Cz. wag./100 cz. wag. paliwa	Szybkość spalania r		Spowolnienie	
			przy 21 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	przy 21 kG/cm² [%]	przy 70,3 kG/cm² [%]
1		—	2,286	3,505		—
2	$HCl \cdot H_2NOH$	2	1,245	1,854	46	47
3		—	1,651	—		—
4	$HCl \cdot H_2N\text{-}CO\text{-}NHNH_2$	5	1,143	—	31	—

W paliwie 1 i 2 NH_4ClO_4 znajduje się w dwóch rozdrobnieniach 74μ i 18μ odpowiednio po 70 i 30%.

W paliwie 3 i 4 rozdrobnienia 200 μ i 40μ odpowiednio po 70 i 30%.

Dobrymi spowalniaczami są związki fosforo- i krzemo-molibdenianowe o ogólnym wzorze $X_nZ_aMo_bO_c$
gdzie: X = NH_4,Na, K, Li, Rb, Cs; n — wartościowość anionu $Z_aMo_bO_c$ i wynosi $2 \div 8$; Z = P, Si; $a = 1,2$; $b = 6 \div 18$; $c = 24 \div 62$.

W szczególności są to związki*:

$K_4SiMo_{12}O_{40}$	— krzemo-12-molibdenian	czteropotasowy
$(NH_4)_4SiMo_{12}O_{40}$	— „ „	czteroamonowy
$Na_4SiMo_{12}O_{40}$	— „ „	czterosodowy
$Rb_4SiMo_{12}O_{40}$	— „ „	czterorubidowy
$Cs_4SiMo_{12}O_{40}$	— „ „	czterocezowy
$Li_4SiMo_{12}O_{40}$	— „ „	czterolitowy
$Na_3PMo_{12}O_{40}$	— fosforo-12-molibdenian	trójsodowy
$K_3PMo_{12}O_{40}$	— „ „	trójpotasowy
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	— „ „	trójamonowy
$(NH_4)_5PMo_9O_{32}$	— fosforo-9-molibdenian	pięcioamonowy
$Cs_6SiMo_9O_{32}$	— krzemo-9-molibdenian	sześciocezowy
$(NH_4)_7PMo_6O_{24}$	— fosforo-6-molibdenian	siedmioamonowy
$K_7PMo_{11}O_{39}$	— fosforo-11-molibdenian	siedmiopotasowy
$Na_8SiMo_{12}O_{42}$	— krzemo-12-molibdenian	ośmiosodowy
$(NH_4)_2P_2Mo_{12}O_{42}$	— 2-fosforo-12-molibdenian	dwuamonowy
$(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62}$	— 2-fosforo-18-molibdenian	sześcioamonowy
$Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$	— „ „	sześciosodowy

Heteromolibdenianów dodaje się $0,1 \div 15$, a najlepiej $0,2 \div 5$ cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa. Oddziaływanie dwóch heteromolibdenianów na paliwo o składzie 15% kopolimeru 90/10 Bd/MVP i 85% NH_4ClO_4 podaje tabl. 7.13.

Efektywnymi spowalniaczami dla paliw z nadchloranami są dwuazotany dwuamin o ogólnym wzorze



gdzie: R — alkilen lub alkenylen o $2 \div 14$ atomach węgla, R′ — alkil o $1 \div 4$ atomach węgla.

* Szczegółowe dane na temat budowy, własności i preparatyki tych związków podaje praca Killeffer and Linz: *Molibdenum Compounds*. Interscience Publishers New York (1952).

Tablica 7.13

Wpływ heteromolibdenianów na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90:10

Lp.	Spowalniacz cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa		Szybkość spalania r			Spowolnienie [%]		
			przy 21,1 kG/cm² [cm/sek]	przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	przy 21,1 kG/cm²	przy 42,2 kG/cm²	przy 70,3 kG/cm²
1	—	0	1,753	2,769	3,581	0	0	0
2	$Na_4SiMo_{12}O_{40}$	2	1,118	1,549	1,987	36	44	45
3	$Na_3PMo_{12}O_{40}$	2	1,676	2,476	3,277	4	11	9

Całkowita ilość atomów węgla w cząsteczce nie powinna przekraczać 18. Azotany tych amin są efektywne w małych ilościach (0,1÷20 cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa), są trwałe i po spaleniu nie dają szkodliwych pozostałości.

W szczególności są to dwuazotany następujących amin:

N,N,N',N' — czterometylo-2,3-dwuaminobutanu
N,N,N',N' — czterometylo-3,4-dwuaminoheksanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,2-dwuaminoetanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,3-dwuaminopropanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,8-dwuaminooktanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,14-dwuaminotetradekanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,3-dwuaminododekenu-1
N,N,N',N' — czterometylo-1,6-dwuaminoheksanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,3-dwuamino-2,2-dwumetylopropanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,3-dwuamino-2-etylopropanu
N,N,N',N' — czterometylo-2,4-dwuaminooktanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,3-dwuaminobutanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,4-dwuaminobutanu
N,N,N',N' — czterometylo-2,5-dwuaminoheksanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,4-dwuaminobutenu-2
N,N,N',N' — czterometylo-1,5-dwuaminotetradekanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,5-dwuamino-2,4-dwumetylopentanu
N,N,N',N' — czterometylo-1,8-dwuamino-3,6-dwupropylooktanu
N,N,N',N' — czteroetylo-1,3-dwuaminobutanu
N,N,N',N' — czteroetylo-1,3-dwuaminodekenu-2
N,N,N',N' — czteroetylo-1,2-dwuaminoetylenu
N,N,N',N' — cztero-*n*-propylo-1,3-dwuaminobutanu
N,N,N',N' — cztero-*i*-propylo-1,4-dwuaminobutanu
N,N — dwumetylo-N',N'-dwuetylo-1,3-dwuaminobutanu
N,N — dwumetylo-N',N'-dwuetylo-1,10-dwuamino-2,8-dwumetylodekanu.

Tablica 7.14

Wpływ azotanu N,N,N',N'-czterometylo-1,3-dwuaminobutanu na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90:10

Paliwo	Dwuazotan N,N,N',N'-czterometylo-1,3-dwuaminobutanu cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa	Szybkość spalania r			Spowolnienie [%]		Rozdrobnienie NH_4ClO_4
		przy 21,1 kG/cm² [cm/sek]	przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	przy 21,2 kG/cm²	przy 70,3 kG/cm²	
1	—	1,600	—	2,781	—	—	70% 74 μ
2	2	1,245	—	1,860	22	33	30% 15 μ
3	—	1,524		2,743	—	—	70% 210 μ
4	1	1,295	1,702	2,034	15	26	30% 40 μ
5	5	1,219	1,524	1,829	20	33	

Oddziaływanie dwuazotanu jednej z tych amin na paliwo o składzie 15% kopolimeru 90/10 Bd/MVP i 85% NH_4ClO_4 podaje tabl. 7.14 (116).

7.2.3. Modyfikatory szybkości spalania

Niektóre substancje zależnie od ilości czy sposobu użycia mogą mieć jednocześnie różne działanie: wpływają na szybkość spalania, polepszają inne własności paliwa, jak wytrzymałość mechaniczną, czy też zwiększają zasoby energii chemicznej itp.; przy czym wpływ tych substancji zaznacza się albo w kierunku wzrostu, albo obniżenia szybkości spalania, a czasem w zależności od innych składników te same substancje mogą wywołać i wzrost, i obniżenie. Otóż ten rodzaj dodatków użytych w celu zmiany szybkości spalania nazywa się „modyfikatorami szybkości spalania". W literaturze często spotyka się nieścisłości w nomenklaturze, mianowicie nazwa „modyfikatory" jest nieraz rozumiana jako „modyfikatory wykładnika *n*". Dwa te pojęcia należy odróżnić, gdyż pierwsze odnosi się do zmiany szybkości spalania przy stałym ciśnieniu, a drugie do zmiany przy różnych ciśnieniach w stosunku do szybkości spalania przy różnych ciśnieniach paliwa bez modyfikatora.

Do modyfikatorów szybkości spalania zalicza się różnych rodzajów i gatunków sadze, grafit, krzemionkę, niektóre sproszkowane metale, jak bor, magnez, glin i ich mieszaniny. Wprawdzie sadze powinny być zaliczone do „katalizatorów" palenia, jednak przyjęto je nazywać modyfikatorami, a za nazwą tą może przemawiać

powszechne używanie ich nie jako „katalizatora", lecz jako wypełniacza polepszającego własności mechaniczne paliwa, natomiast efekt zwiększania szybkości spalania, choć jest równoczesnym, lecz dodatkowym działaniem. Często jednak sadze dodaje się jedynie celem zwiększenia szybkości spalania.

Sposób oddziaływania sadzy nie jest zbadany — na pewno zachodzi absorpcja promieniowania. Poza tym efektywność sadzy zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni. Tak np. najlepszy okazał się węgiel aktywny z resztek zwierzęcych — niewątpliwie mający najlepiej rozwiniętą powierzchnię. Z innych gatunków sadzy i węgla należy wymienić sadzę kanałową, piecową, lampową, koks naftowy i grafit.

Sadza kanałowa powstaje z naturalnego spalania gazu świetlnego; sadza piecowa przez częściowe spalanie węglowodorów gazowych w zamkniętych retortach; sadza piecowa termiczna przez rozkład takich węglowodorów, jak acetylen w przegrzanych piecach; sadza lampowa — tworzy się przy spalaniu ciekłych paliw, jak ropa naftowa, smoły lub pozostałości po destylacji ropy. Sadze te zawierają bardzo małą ilość popiołu (mniej niż 0,5%, a zwykle mniej niż 0,15%). Mają też bardzo małe cząstki 50 ÷ 5000 Å i zawierają zaabsorbowane pewne ilości tlenu i wodoru.

Koks naftowy powinien mieć mniej niż 1% popiołu, należy go poddać aktywacji i zemleć do wielkości cząstek ok. 0,044 mm. Grafit również poddaje się mieleniu; powinien zawierać najwyżej 5% popiołu.

Sadze lub grafit, czy koks naftowy, dodaje się do paliw w ilościach 1÷10%, najlepiej jednak 2÷6%. Powinny one przechodzić co najmniej przez nr 20 standartowego sita amerykańskiego (oczko 0,84 mm), lepiej przez nr 200 (oczko 0,074 mm), a najlepiej przez nr 325 (oczko 0,044 mm).

Tabl. 7.15 [1] podaje wpływ różnych rodzajów węgli na szybkość spalania paliwa o składzie

	%
octan celulozy	4,75
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	8,00
dwuglikolan glikolu etylenowego	8,00
nierozpuszczalny błękit pruski	3,00
dwuoksym acetonyloacetonu	2,30
sadza	1÷5
NH_4NO_3	69÷73

Z tabl. wynika, że najefektywniejsze są węgle o dobrze rozwiniętej powierzchni. Dalsze zwiększanie ilości węgla nie przynosi

Tablica 75.1

Wpływ różnych rodzajów węgli na szybkość spalania paliwa z lepiszczem zawierającym octan celulozy

Nr paliwa	Rodzaj węgla	Zawartość węgla [%]	Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	Przyrost szyb. spalania [%]
1	Wzorzec (bez węgla)	—	0,356	—
2	Norit A (węgiel aktywny), sito 325 (oczko 0,044 mm)	1	0,483	35
3	Norit A	5	0,559	57
4	Sadza, sito 325 (oczko 0,044 mm)	1	0,483	35
5	Koks naftowy Sadza	0,8 0,2	0,432	21
6	Grafit	1	0,406	14

już dużych zmian w szybkości spalania. Np. w paliwach nr 2 i 3 pięciokrotne zwiększenie ilości węgla aktywnego spowodowało jedynie ok. 1,5-krotny wzrost szybkości spalania [1, 3, 43, 49, 61, 64, 65, 68, 77, 78, 81, 93].

Tablica 7.16

Wpływ SiO_2 na szybkość spalania

Nr paliwa	Cz. wag. na 100 cz. wag. kopolimeru		
	1	2	3
Kopolimer Bd/MVP 90 : 10	100	100	100
Sadza	20	20	20
SiO_2	0	1	3
NH_4NO_3	753	758	768
Dwu(butoksyetoksyetoksy)formal	20	20	20
Błękit Milori	18	18	18
ZnO	3	3	3
Fleksamina (stabilizator)	3	3	3
Aerosol OT (środek pow. czynny)	1	1	1
Siarka	0,75	0,75	0,75
SA-113 (pochodna dwutiokarbaminianu)	1	1	1
Szybkość spalania r [cm/sek]	0,419	0,409	0,268
Obniżenie szybkości spalania [%]	—	2	12

Tablica 7.17

Wpływ wysokokalorycznych metali na szybkość spalania niektórych paliw z lepiszczem zawierającym kopolimery butadienu - 1,3

Składniki w cz. wag.	Nr paliwa	Skład w częściach wagowych 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Skł. palny																
90/10 Bd-styren	100															
sadza	20	8	8													
Skł. palny																
90/10 Bd/MVP	100															
sadza	20															
stabilizator	3			6	6	6	4	6	6	6	6	6				
Skł. palny																
90/10 Bd/MVP	100															
sadza	20															
benzofenon	20															
SA-113 (przyspieszacz)	1,0												17,5	17,5		
siarka	0,75															
ZnO	3,00															
fleksamina	3,00															
Skł. palny																
90/10 Bd/MVP	100															
sadza	22															
fleksamina	3														7	7
butarez-25*	48															
Polimer chlorofluorowy															1	0,5
NH_4NO_3 (stabilizowany KNO_3)		92	90	92	90	88	90	90	90	90	90	94	82,5	82,5	91	88
$(NH_4)_2Cr_2O_7$		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	1	0,5
Bor (⌀ 1 μ)		—	2	2	4	6	6	—	2	—	—	—	—	4	—	2
Magnez (⌀ 6—10 μ)				—	—	—	—	4	3	—	—	—			—	2
Magnez-glin, stop 60 : 40				—	—	—	—	—	—	4	—	—				
Glin				—	—	—	—	—	—	—	4	—				
Razem		102	102	102	102	102	102	102	103	102	102	102	104	108	100	100

* Jest to plastyfikator — ciekły polibutadien (polimeryzowany sodem w heptanie) o lepkości Saybolta w 37,8°C ok. 2500 sek

(cd. tabl. 7.17)

Dane dla temp. 23°C

Nr paliwa	Szybkość spalania r				n	
	przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przyrost [%]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	przyrost [%]	przy 42,2 kG/cm	przy 70,3 kG/cm
1 wzorzec	0,302	—	0,401	—		
2	0,488	62	0,698	74		
3	0,498	34	0,737	43	0,70	0,76
4	0,610	64	0,884	71	0,65	0,71
5	0,688	85	0,971	83	0,65	0,67
6	0,742	100	1,054	104	0,70	0,69
7	0,549	48	0,762	48	0,60	0,71
8	0,666	80	0,991	92	0.71	0,78
9	0,447	20	0,640	22	0,61	0,73
10	0,350	—5	0,510	—1		
11 wzorzec	0,371	—	0,516	—		
12 wzorzec	0,372	—	0,510	—	0,61	
13	0,323	—13	0,467	—8	0,71	
14 wzorzec	0,292	—	0,569	—	0,7	
15	0,569	94	0,871	53	0,51	

Okazało się, że krzemionka w postaci drobno zmielonego żelu (10÷20 μ) dodawana w celu zwiększenia modułu elastyczności w ilości 1÷20 cz. wag. na 100 cz. wag. lepiszcza powoduje także obniżenie szybkości spalania (tabl. 7.16). Z tabl. wynika, że już dodanie ok. 0,3% SiO_2 obniża szybkość spalania o przeszło 12% [3].

Stwierdzono też, że niektóre pierwiastki metaliczne dodawane w celu zwiększenia zasobów energii chemicznej w paliwie, w zależności od ilości utleniacza albo podwyższają, albo obniżają szybkość spalania. Tak np. bor w obecności 82% NH_4NO_3 w paliwie obniża, a przy 92% NH_4NO_3 podwyższa szybkość spalania. Efekty takie wykazuje nie tylko bor, lecz także magnez (Mg), mieszanina boru z magnezem, mieszaniny boru lub boru z magnezem i z 50% takich pierwiastków, jak glin (Al), beryl (Be), lit (Li). Substancji tych dodaje się do paliwa 1÷10%, wielkość cząstek powinna wynosić co najmniej poniżej 50 μ, lepiej poniżej 20 μ, a najlepiej mniej niż 10 μ. Wpływ tych metali na szybkość spalania podaje tabl. 7.17.

Sporządzone wg tabl. 7.17 paliwa nieutwardzone spalano w bombie ciśnieniowej. Przyrost szybkości spalania, jak wynika z tablicy, jest niemal wprost proporcjonalny do ilości boru. Na każde 2% boru szybkość spalania wzrasta ok. 30% w obecności ok. 90% utleniacza. Magnez jest już mniej efektywny, a glin wykazuje nawet słabe obniżenie szybkości spalania; mieszanina boru z magnezem jest efektywniejsza od samego boru; w obecności 82,5% utleniacza bor obniża szybkość spalania [62].

7.2.4. Inne substancje wpływające na szybkość spalania

Do tej grupy należą takie substancje, które nie wpływają bezpośrednio na szybkość spalania, lecz pośrednio poprzez polepszenie własności innych składników. Takiego polepszenia wymagają przede wszystkim paliwa o składzie azotan amonu (NH_4NO_3), z różnymi asfaltami, smołami czy też pakami. W paliwach tych zarówno utleniacz, jak i składnik palny posiadając niską temperaturę topnienia mają tendencję do rozlewania się na powierzchni palącego się ładunku. Powoduje to odcięcie paliwa od płomienia, będące niejednokrotnie przyczyną przerwania palenia ładunku lub palenia nieregularnego i o małej szybkości. Aby temu zapobiec, zarówno do utleniacza, jak i składnika palnego dodaje się substancji zagęszczających. Dzięki nim i utleniacz, i składnik palny po przekroczeniu temperatury topnienia nie rozlewają się, lecz zachowują konsystencję pasty. Palenie staje się stabilne, a i szybkość spalania wzrasta.

Zagęszczaczami są najczęściej nieorganiczne substancje koloidalne, takie jak sadza, błękit pruski, róż jubilerski, różnego rodzaju ziemie naturalne (ulepszane związkami oniowymi lub hydrofobowymi), oraz syntetyczne, np. zeolity (krzemiany glinowo-sodowe o różnej zawartości Na_2O), tlenki i wodorotlenki krzemu, glinu, magnezu, wanadu, żelaza, węglany ziem alkalicznych ($CaCO_3$) itp.

Jedne z najlepszych zagęszczaczy — ziemie oniowe — otrzymuje się przez reakcję naturalnych ziem z czwartorzędowymi solami amoniowymi w ilości 25÷100 miligramorównoważników na 1000 g ziemi. Zastosowanie znajdują następujące związki amoniowe: chlorek naftyloamoniowy, bromek dwu(cykloheksylo-amoniowy, chlorek laurylodwumetyloamoniowy, bromek czterooctanoloamoniowy, jodek oktadecyloamoniowy, bromek laurylofosfoniowy, bromek dwumetylodwuocetyloamoniowy.

Ziemie naturalne ulepsza się też poprzez adsorpcję substancji hydrofobowych, takich jak I-, II- i III-rzędowe aminy alifatyczne o przynajmniej 10 atomach węgla w łańcuchu (na przykład dodecyloamina, heksadecyloamina, oktadecyloamina oraz ich mieszaniny), ponadto pochodne naftyloaminy, pirydyny, pirymidyny, czterohydropirymidyny, a także wieloaminy i amidoaminy.

Z różnych gatunków sadzy używa się tutaj sadzę piecową o powierzchni 3÷100 m² na gram i o wielkości cząstek 0,4÷0,5 μ oraz sadzę kanałową o powierzchni 100÷200 m² i o wielkości cząstek 0,2÷0,4 μ.

Najlepszymi jednak okazały się koloidy typu aerożeli. Mają one powierzchnie rzędu 100 m²/g lub większe. Mogą być sporządzone różnymi metodami, jak na przykład przez spalenie $SiCl_4$ do SiO_2 lub przez zamianę solwentu. Ta ostatnia metoda prowadzi do wysokoporowatych żelów. W nieorganicznym hydrożelu zastępuje się wodę alkoholem i następnie powstały alkoholożel ogrzewa się w autoklawie powyżej temperatury krytycznej alkoholu. Wtedy po obniżeniu ciśnienia otrzymuje się gotowy aerożel.

Bardzo istotny jest sposób dodawania zagęszczaczy do azotanu amonowego. Np. dodanie 5% różu jubilerskiego lub krzemianu wapnia przez zmieszanie suchych substancji pozostaje bez wpływu na lepkość stopionego azotanu amonowego. Natomiast dodając te same substancje do 50-procentowego wodnego roztworu azotanu amonowego i następnie odparowując otrzymaną mieszaninę otrzymuje się substancję będącą pastą powyżej temperatury topnienia azotanu. Ponadto tak otrzymana mieszanina nie oddziela się łatwo od asfaltu w temperaturze topnienia, podczas procesu palenia. W celu otrzymania bardzo drobnych cząstek podczas

odparowywania, do omawianego roztworu dodaje się niemieszającej się cieczy w ilości 1÷5% (w stosunku do części stałej) z dodatkiem emulgatora. Powstałą emulsję odwadnia się, a następnie odpędza pozostałą ciecz.

Dodatek zagęszczaczy do jednej fazy paliwa nie jest wystarczający. Najlepiej gdy i utleniacz, i składnik palny są ulepszone w powyższy sposób.

Jeśli zmieszać 15% asfaltu z 85% azotanu amonowego, to płomień bardzo łatwo urywa się. Dodatek do asfaltu 1% produktu reakcji bentonitu (rodzaj naturalnej ziemi) z chlorkiem dwumetylodwuetyloamonlowym, występującego pod nazwą „Benton 34", powoduje już palenie stabilne o szybkości 0,152 cm/sek. Ponadto przez dodatkowe wprowadzenie zagęszczacza do azotanu amonowego szybkość spalania wzrasta blisko 3-krotnie [44].

7.3. Modyfikatory współczynników n, π_p i u

Stosunkowo najmniej danych literaturowych spotyka się na temat substancji wpływających na współczynniki n, π_p i u. Spowodowane jest to zapewne tajemnicą państwową czy fabryczną, współczynniki te decydują bowiem o własnościach balistycznych paliwa.

Jak dotąd wspomina się o pięciu grupach związków wpływających na powyższe współczynniki. Są to sole ołowiawe wyższych kwasów tłuszczowych; wielochromiany (omówione już w p. 7.2.1) i chrominy; fosforany wapnia i baru; oksymy oraz heteromolibdeniany.

Oczywiście najważniejsze są substancje wpływające na wykładnik n z równania $r = a\,p^n$. Wpływ współczynników π_p i u zależy od różnicy temperatur $\Delta t = (t_1 - t_0)$, gdzie t_0 temperatura standartowa, a t_1 — temperatura rzeczywista paliwa. Ponieważ temperatura standartowa jest zwykle temperaturą pokojową lub niewiele różniąca się od pokojowej, więc Δt albo będzie równe zeru, albo będzie miało niewielką wartość. Czyli że wpływ współczynnika π_p na ciśnienie a współczynnika u na szybkość spalania w temperaturach bliskich temperatury standartowej jest znikomy, a co za tym idzie substancje wpływające na zmianę wartości tych współczynników nie spowodują w tych warunkach istotnej zmiany szybkości spalania lub ciśnienia. Dopiero przy większych wartościach Δt zagadnienie to nabiera większej wagi.

Istotny natomiast i bardzo ważny jest fakt zmiany współczynnika n pod wpływem różnych substancji. Najczęściej bowiem żąda się zmniejszenia wartości tego współczynnika. Zmniejszenie takie powoduje mniejsze zmiany szybkości spalania w zależności

od ciśnienia, a za tym palenie staje się bardziej stabilne. Najkorzystniejsze jest oczywiście otrzymanie tzw. efektu *plateau*, gdzie dla pewnego przedziału ciśnień szybkość spalania pozostaje jednakowa ($n = 0$). Wtedy nawet dość znaczne przypadkowe zmiany ciśnienia (mieszczące się w danym przedziale ciśnień) nie powodują zmiany szybkości spalania, co jest niewątpliwie niezwykle korzystne.

Substancjami obniżającymi radykalnie wykładnik n, a często dającymi też efekt *plateau*, są sole ołowiawe kwasów organicznych, takie jak N,N-dwu(2-etyloheksylo)-β-aminopropionian, 12-ketostearynian, 9- lub 10-acetamidostearynian, cykloheksyloksyoctan, butoksyoctan itp. Kwasy powinny posiadać co najmniej 6 atomów węgla w łańcuchu.

Sole te w ilości ok. 3% paliwa powodują niemal stałą szybkość spalania w przedziale ciśnień 70,3 ÷ 140,6 kG/cm² (tabl. 7,18) dla paliwa o składzie

	%
nitrogliceryna	24,7
nitroceluloza	57,8
trójacetyna	9,2
ftalan dwuoktyiowy	3,3
2-nitrodwufenyloamina	1,7
sól ołowiawa	3,3

Tablica 7.18

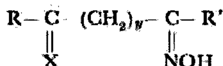
Wpływ soli ołowiu na szybkość spalania paliwa nitrocelulozowego

	Szybkość spalania *r* przy 70,3 ÷ 140,6 kG/cm²	
	w 21,1°C [cm/sek]	w 60°C [cm/sek]
N, N-dwu-2-etyloheksylo-β-aminopropionian	0,838 ÷ 0,99	0,838 ÷ 0,991
12-*ketostearynian*	0,660 ÷ 0,838	0,813 ÷ 0,940
Zasadowy 12-ketostearynian	0,711 ÷ 0,889	0,813 ÷ 0,940
9(10)-acetamidostearynian	0,686 ÷ 0,736	0,787 ÷ 0,864
Cykloheksyloksyoctan	0,864 ÷ 0,864	1,09 ÷ 1,07
Butoksyoctan	0,940 ÷ 0,864	0,940 ÷ 0,914
Czterofenylek	0,737 ÷ 0,991	0,889 ÷ 1,19

Wprawdzie przykład powyższy odnosi się do paliwa koloidalnego, lecz wymienia się też możliwość otrzymania efektu *plateau* dla paliw złożonych, zwłaszcza opartych na nadchloranie amonowym [6, 67, 77].

Szczególnie efektywnie obniżają wartość *n* oksymy, zwłaszcza takie, w których grupa lub grupy oksymowe są związane z atomem węgla acyklicznego. Chociaż doskonałymi okazały się i cykliczne oksymy, takie jak pochodne aldehydów benzoesowego czy salicylowego.

Ogólnie najlepsze pod tym względem są oksymy o wzorze



gdzie: R i R' = $—CH_3$, $—C_2H_5$ lub H; $y=0\div2$; $=X— =O$, $=NOH$. Przedstawicielami są tu dwuoksym lub jednooksym acetonyloacetonu oraz dwuoksym aldehydu bursztynowego.

Monooksym i dwuoksym acetonyloacetonu sporządza się przez reakcję w stechiometrycznych ilościach acetonyloacetonu z solą hydroksyloamoniową (siarczan) w obecności silnej zasady w roztworze wodnym, w temperaturze $65\div70°C$. Po reakcji mieszaninę chłodzi się i miesza aż do osiągnięcia temperatury pokojowej, a następnie sączy się i po przemyciu małą ilością wody poddaje suszeniu.

Oksymów używa się w ilości $1\div4\%$ paliwa i nie tylko zmniejszają one wykładnik *n*, ale i ułatwiają zapłon paliwa. Oksymy miesza się z lepiszczem przed dodaniem utleniacza.

Jaki wpływ mają oksymy na wykładnik *n*, świadczy paliwo o składzie:

	%
octan celulozy	4,75
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	8,00
dwuglikolan glikolu etylenowego	8,00
nierozpuszczalny błękit pruski	3,00
dwuoksym acetonyloacetonu	2,30
NH_4NO_3	73,95

w którym $n = 0,58$, a bez dwuoksymu $n = 0,8$ [1, 49]

Bardzo skutecznie obniżają wykładnik *n* fosforany, pirofosforany i metafosforany wapnia i baru dodawane w ilości $0,5\div2\%$.

Jednocześnie obniżają one współczynniki π_p i u. Działanie to podaje tabl. 7.19 dla paliw o składzie:

	A %	B %	C %
NH_4NO_3	75,00	72,79	76
$(NH_4)_2Cr_2O_7$		1,99	
$CuO \cdot Cr_2O_3$			0,15
poliester	12,35	9,79	14,11
glikol dwuetylenowy 47% kwas adypinowy 49,45% bezwodnik maleinowy 3,55%			
styren	12,35	2,44	8,59
wodoronadtlenek kumenu	0,25		0,25
III-rz.butylo-katechol		0,25	0,40
akrylan metylu		12,22	
metyloetyloketonu nadtlenek		0,49	
sodowa sól kwasu dwuoktylosulfohursztynowego (zwilżacz)			0,50
lecytyna	0,05	0,03	

Wynika stąd, że najlepszy jest fosforan wapniowy, obniża on w ilości 1% współczynnik u ok. 30÷60%, a współczynnik π_p ok. 40÷60%, zaś wykładnik n ok. 50% [94].

Jak już wspomniano (p. 7.2.1), wielochromiany dodane w ilości ok. 1% do paliwa opartego na nadchloranie amonowym i na poliestrze ze styrenem zmniejszają współczynnik u ok. 15÷40%, π_p ok. 30÷40%, n ok. 20%.

Z chrominów najlepszy jest chromin miedziowy $CuO \cdot Cr_2O_3$; obniża on wykładnik n średnio ok. 20%, a niekiedy do 50%. Inne chrominy są mniej efektywne.

Bardzo efektywnymi modyfikatorami współczynnika π_p okazały się heteromolibdeniany wymienione w p. 7.2.2. Są one jednocześnie spowalniaczami dla paliw nadchloranowych i „katalizatorami palenia" dla paliw azotanowych.

Heteromolibdeniany wykazują z V_2O_5 działanie synergiczne w obniżaniu współczynnika π_p. Działanie przeciwne, dążące do wzrostu π_p, mają NiO, CoO, TiO_2 itp. Heteromolibdeniany dodawane są w ilości 0,1÷6 cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa. Jeśli stosuje się modyfikator złożony z V_2O_5 i z heteromolibdenianu, to stosunek ich wynosi odpowiednio 0,5 do 4,0.

Wpływ fosforanów na współczynniki u, π_p, n dla paliw z lepiszczem poliestrowo-styrenowym

Paliwo	Modyfikator	%	u [Δr%/1°C]	π_p [Δp%/1°C]	n	Ciśnienie [kG/cm²]
A	—	—	0,22	0,40	0,44	35,15
A_w	—	—	0,27	0,49	0,44	70,3
A	$Ca_3(PO_4)_2$	1	0,16	0,22	0,22	35,15
A	,,	1	0,20	0,25	0,22	70,3
A	,,	1	0,13	0,16	0,21	35,15
A	,,	1	0,18	0,23	0,21	70,3
A	,,	0,5	0,22	0,34	0,39	35,15
A	,,	0,5	0,23	0,23	0,0	70,3
A	,,	2	0,13	0,18	0,31	35,15
A	,,	2	0,18	0,27	0,31	70,3
A	—	—	—	0,49	0,45	35,15
A	$Ba_3(PO_4)_2$	1	—	0,31	0,38	35,15
B	—	—	0,38	0,74	0,50	70,15
B	$Ca_3(PO_4)_2$	0,5	0,14	0,29	0,38	70,15
C	—	—	0,38	0,72	—	56,24
C	$Ca_3(PO_4)_2$	1	0,25	0,54	—	56,24
C	—	—	0,54	0,76	—	56,24
C	$Ca_3(PO_4)_2$	1	0,29	0,38	—	56,24
C	$Ca_2P_2O_7$	1	0,34	0,45	—	56,24

Oddziaływanie dwóch heteromolibdenianów na paliwo o składzie 16,5% kopolimeru 90/10 Bd/MVP i 83,5% NH_4NO_3 podaje tabl. 7.20, z której wynika, że nie zawsze większy dodatek modyfikatora daje większe obniżenie współczynnika π_p oraz że najlepszymi modyfikatorami są mieszaniny heteromolibdenianów z pięciotlenkiem wanadu [117].

7.4. Substancje ułatwiające zapłon

Istnieje wiele paliw, które stwarzają trudności przy zapłonie. Są to najczęściej paliwa, w których skład wchodzi asfalt, pak lub inne produkty przerobu ropy naftowej. Nieodzowne jest wówczas dodanie substancji ułatwiających zapłon. Są to związki wysokopolarne zawierające azot, jak tlenki amin R_3NO, nitryle,

Tablica 7.20

Wpływ heteromolibdenianów na szybkość spalania i współczynnik π_p dla paliw z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90 : 10

Nr paliwa	Modyfikator cz. wag. na 100 cz. wag. paliwa		Szybkość spalania r w 21°C		π_p przy 70,3 kG/cm²			Obniżenie π_p [%]		
			przy 42,2 kG/cm² [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm² [cm/sek]	w −57 ÷ 21°C [%/°C]	w 21 ÷ 77°C [%/°C]	w −57 ÷ 77°C [%/°C]	−57÷21°C	21÷77°C	−57÷77°C
1	—	0	1,150	0,226	0,297	0,317	0,308	—	—	—
2	$Na_4SiMo_{12}O_{40}$	2	0,262	0,328		0,252		—	20	—
3	„	4	0,274	0,371		0,227		—	28	—
4	„	6	0,292	0,371		0,144		—	55	—
5	$Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$	2	0,236	0,311		0,198		—	37	—
6	„	4	0,236	0,317		0,216		—	32	—
7	„	6	0,224	0,282		0,234		—	26	—
8	„	8	0,287	0,363		0,198		—	37	—
9	V_2O_5	2	0,302	0,412	0,216	0,234	0,227	27	26	26
10	„	4	0,343	0,434	0,216	0,09	0,160	27	72	48
11	„	6	0,206	0,325	0,144	0,234	0,176	51	26	43
12	V_2O_5 $Na_4SiMo_{12}O_{40}$	4 2	0,236		0,00	0,162	0,077	100	49	75
13	V_2O_5 $Na_4SiMo_{12}O_{40}$	4 2	0,260		0,144	0,09	0,117	51	72	62
14	V_2O_5 $Na_4SiMo_{12}O_{40}$	4 6	0,371		0,162	0,126	0,144	54	60	54

iminy R=NR', oksymy RR'=NOH, gdzie R-rodniki parafinowe, olefinowe, aromatyczne, naftenowe a R'—H, rodniki organiczne. Związki te mogą prócz tego zawierać grupy $—NO_2$, $—O—NO_2$, —O—NO, —NO, —Cl, —Br, $—NH_2$, =CO, —OH, $—N_2—$, $—NH—NH_2$ itp. Powyższe substancje mogą być dodawane do asfaltu w ilości 1÷10%.

Z innych substancji ułatwiających zapłon na uwagę zasługuje sadza, skuteczna zwłaszcza w obecności asfaltu. Dodaje się jej 1÷3% w stosunku do paliwa [95].

7.5. Środki powierzchniowo czynne

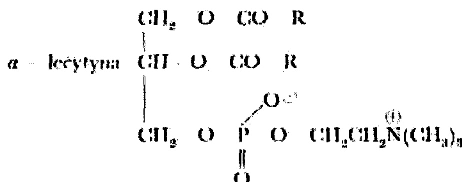
Jak już wspomniano, środki powierzchniowo czynne pozwalają na zwiększenie płynności nieutwardzonych paliw, a co za tym idzie umożliwiają wprowadzenie nowych porcji utleniacza — zwykle ok. 30% więcej niż bez środków powierzchniowo czynnych. Ponadto zwiększają trwałość dyspersji, a także stabilizują paliwo. Ponieważ głównie działają poprzez zwiększenie współczynnika rozlewania, często nazywa się je środkami zwilżającymi lub zwilżaczami. Środków powierzchniowo czynnych jest ilościowo bardzo wiele, jednak tylko niektóre nadają się do paliw rakietowych. Na temat tych właśnie substancji dane literaturowe są bardzo skąpe, zapewne z przyczyny tajemnic fabrycznych.

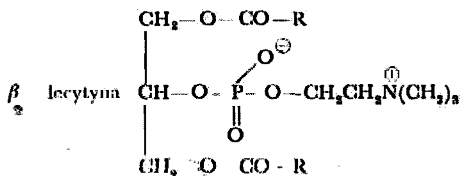
Wśród zwilżaczy stosowanych do produkcji paliw rakietowych reprezentowane są obie grupy środków powierzchniowo czynnych: jonotwórcze i niejonowe.

Do jonotwórczych będą należeć takie substancje, jak Aerosol OT, Duomeen C Diacetate, Onyxide, lecytyny.

Aerosol OT jest to sól sodowa estru dwuoktylowego kwasu sulfobursztynowego. Duomeen C Diacetate — to produkt reakcji kwasu octowego z monosolą trójmetylenodwuaminy i kwasów z oleju kokosowego. Onyxide — to bromek dwumetylodwuetyloamoniowy.

Lecytyny należą do zwilżaczy amfolitycznych, gdyż zawierają zarówno kationowy czwartorzędowy atom azotu, jak i anionowy atom tlenu związany z atomem fosforu

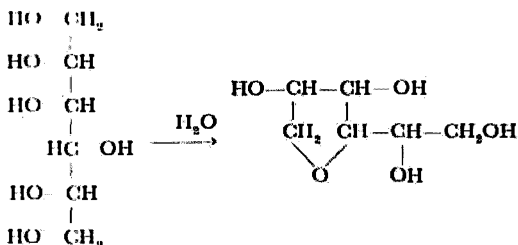




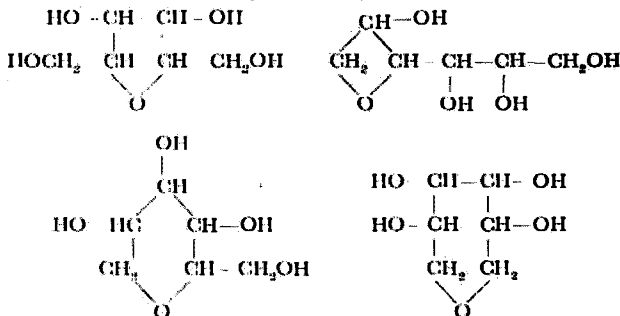
gdzie R-COOH — to wyższe kwasy tłuszczowe [5, 49, 63, 64, 87, 88, 91, 92, 94].

Do najważniejszych zwilżaczy niejonowych należą pochodne sorbitanów i poliglikoli.

Sorbitany są to związki powstałe przez odwodnienie sorbitu



Powyższy związek jest głównym produktem odwodnienia; ubocznie powstają i inne produkty, jak



Szczególnie użyteczne są estry sorbitanów i kwasu olejowego.

Najlepiej, gdy zestryfikowaniu ulegnie tylko część grup —OH, a zwłaszcza jedna lub dwie, a najwyżej trzy. Tak zwany Arlacel C posiada średnio 1,5 cząsteczki kwasu olejowego na 1 cząsteczkę sorbitanu — jest to olej w temp. 25°C, o c. wł. 0,95—1,00 g/cm³, o temperaturze zapłonu 232°C, o temperaturze palenia 299°C i o lepkości 900÷1000 cP. Span 85 — jest to trójoleinian sorbitanu — ma w 25°C lepkość 100÷250 cP, c. wł. 0,92÷0,98, temperaturę zapłonu 260°C i temperaturę palenia 299°C.

Powyższe estry otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu olejowego i sorbitanów w odpowiednich stosunkach molowych w atmosferze dwutlenku węgla, w temperaturze 260°C [96]. Stosuje się też produkty otrzymywane przez reakcję częściowych estrów sorbitanów z tlenkiem etylenu lub z innymi tlenkami alkilenowymi.

Poliglikole otrzymuje się przez polimeryzację tlenków alkilenowych w obecności małej ilości glikolu. Szczególnie użyteczne są kopolimery dwóch tlenków alkilenowych oraz estry poliglikoli. Tzw. Pluronic L-62 ma schematyczny wzór



$$HO\ (C_2H_4O)_a\ (C_3H_6O)_b\ (C_2H_4O)_c\ H$$

Otrzymuje się go przez polimeryzację tlenku propylenu w obecności ługu sodowego (NaOH) aż do osiągnięcia ciężaru cząsteczkowego $M = 1500 \div 1800$ i przez następną kopolimeryzację z tlenkiem etylenu i glikolem etylenowym do wartości $M \approx 2000$. Jest to ciecz o lepkości w 25°C 300÷500 cP.

Inny zwilżacz, Nonisol-250, jest to monoester glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym $M \approx 1000$ i ilości atomów węgla w kwasach 12÷20.

Wszystkich omówionych środków powierzchniowo czynnych używa się w bardzo małych ilościach, zwykle 0,05÷0,5%, niekiedy do 1%, a najlepiej 0,1÷0,2% w stosunku do całego paliwa [43, 65, 81].

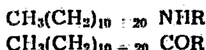
7.6. Substancje hydrofobowe

Większość stałych paliw rakietowych opiera się na azotanie amonowym albo na nadchloranie amonowym. Oba te utleniacze mają bardzo niedogodną właściwość — są higroskopijne. Aby wyeliminować tę wadę, nieodzowne jest pokrywanie kryształków utleniacza substancjami hydrofobowymi, co chroni zarówno przed pochłanianiem wilgoci, jak i przed aglomeryzacją.

Już od dawna stosuje się w tym celu wazelinę czy inne tłuszcze mineralne lub naturalne. Jednak przygotowany w ten sposób utleniacz nie wytrzymuje działania temperatur już rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza, gdyż ochronna powłoka topi się i spływa z kryształów. W nowych metodach stosuje się substancje składające się z węglowodorów naftowych lub substancje syntetyczne, jak silikony, estry, węglowodory chlorowane o temperaturze płynięcia wyższej od 90°C i o temperaturze zestalania ok. —20°C. Dodatkowo substancje te zagęszcza się znanymi ze swych hydrofobowych własności mydłami takich metali, jak wapń (Ca), bar (Ba), ołów (Pb) czy lit (Li). Tak utworzoną mieszaninę rozpuszcza się w benzynie i po dodaniu utleniacza rozpuszczalnik odparowuje się. Np. 10÷30% mydła barowego miesza się z 70÷90% wyżej wymienionych substancji mineralnych czy syntetycznych. Sporządza się 0,25÷2% roztwór tej mieszaniny w benzynie o t. wrz. 80÷110, 110÷140 lub 140÷200°C. Po zmieszaniu z utleniaczem odpędza się rozpuszczalnik w temp. 50°C i pod ciśnieniem 10 mm Hg. Tak otrzymana powłoka hydrofobowa jest odporna w granicach temperatur —65 do 250°C [97]. Inne substancje hydrofobowe to produkty podstawienia chlorowcem

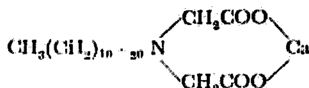
$CH_3(CH_2)_{4 \div 10}(CHX)_{4 \div 10}NH_2$ gdzie: X — chlorowiec,
lub $CH_3(CH_2)_{4 \div 10}(CHX)_{4 \div 10}COOMe$ Me-kation metaliczny.

albo produkty kondensacji



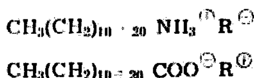
$$CH_3(CH_2)_{10 \div 20}\,NHR$$
$$CH_3(CH_2)_{10 \div 20}\,COR$$

R — aromatyczna amina, benzoil, naftoil, jedno-, dwu- i trójnitrobenzoil, nitronaftoil, fenyl, jedno-, dwu- i trójnitrofenyl, naftyl, nitronaftyl, pirydyl, fenoksyl, jedno-, dwu- i trójnitrofenoksyl, naftoksyl, jedno- i trojnitronaftoksyl. Mogą to być też związki typu



$$CH_3(CH_2)_{10 \div 20}N\begin{matrix} CH_2COO \\ CH_2COO \end{matrix}Ca$$

lub sole organicznych zasad i kwasów z długołańcuchowymi kwasami tłuszczowymi lub aminami



$$CH_3(CH_2)_{10 \div 20}\,NH_3^{\oplus}R^{\ominus}$$
$$CH_3(CH_2)_{10 \div 20}\,COO^{\ominus}R^{\oplus}$$

gdzie: $R^{\ominus}$ — aniony: benzoesowy, trójnitrobenzoesowy, fenolowy, pikrynowy, octanowy, azotanowy, chlorkowy oraz aniony kompleksowe nitrotrójmetylometanu z kwasem borowym i czterometylometanu z kwasem borowym.

$R^{\oplus}$ — kationy alifatyczne lub aromatyczne amoniowe, pirydyniowe itp.

Jako substancje hydrofobowe nadają się też I-, II- i III-rzędowe aminy alifatyczne o więcej niż 10 atomach węgla w łańcuchu, np.: dodecyloamina, heksadecyloamina, oktadecyloamina oraz aminy aromatyczne i pochodne związków heterocyklicznych, jak pochodne pirydyny, pirymidyny, czterohydropirymidyny itp. [44, 97, 98].

7.7. Substancje ułatwiające wyciskanie ziarna

Paliwa złożone częstokroć posiadają wysoką zawartość utleniacza, dochodzącą do 86÷94%. Ponadto paliwa te zawierają jeszcze inne stałe substancje (pierwiastki metaliczne i inne), co zmniejsza zawartość składnika palnego nieraz aż do 3,5%. Oczywiste się staje, że wyciskanie takich mieszanin jest albo niemożliwe, albo napotyka na olbrzymie trudności. W celu ułatwienia wyciskania już od dawna stosowano dodatek różnych rodzajów wosków, olejów mineralnych itp. Jednak najefektywniejszymi okazały się wysokochlorowane i fluorowane ciekłe polimery. Już dodatek ich 0,1÷2,0% powoduje nieraz kilkakrotne polepszenie wyciskania.

Stosowane tu chlorowcopolimery powinny zawierać 2÷4 atomów węgla w cząsteczce monomeru i nie więcej jak 1 atom wodoru na 1 atom węgla. Polimery te otrzymuje się najczęściej przez polimeryzację monomerów w podwyższonej temperaturze wobec nadtlenków organicznych [100, 101, 102, 110].

Szczególnie przydatne są polimery i kopolimery następujących monomerów:

perfluoromonochloroetylen
perfluorobutadien
perfluoroetylen
perfluorochloropren
1,1-dwufluoro-2,3,3-trójchloropropen-1
perfluoromonochlorobuten
perfluorocyklobuten
perfluorobuten
dwufluorodwuchloroetylen (różne izomery)
sym-dwufluoroetylen

1,1-dwuchloro-2,3,3-trójfluoropropen-1	*asym*-dwufluoroetylen
1,1-dwufluoro-2-chloroetylen	*asym*-dwuchloroetylen
1-chloro-1,2-dwufluoroetylen	1,1-dwufluoro-2-chloropropen-1
1,1-dwufluoro-3,4,4-trójchlorobuten-1.	

kopolimery 80:20 lub 90:10 perfluoromonochloroetylenu z *asym*--dwufluoroetylenem

75:25 perfluoroetylenu z *asym*-dwuchloroetylenem
80:20 perchloroetylenu z *asym*-dwufluoroetylenem

przedrostek per — oznacza podstawienie wszystkich atomów wodoru przez dany atom chlorowca.

Ułatwienie wyciskania ziarna przez dodatek chlorowcopolimerów przedstawiają następujące paliwa:

Sporządzono trzy paliwa wg następujących składów:

	A %	B %	C %
kopolimer 90/10 Bd/MVP	7	5	5
NH_4NO_3(stabilizowany 10% KNO_3) wielkość cząstek 60 μ	92	92	91
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ wielkość cząstek 18 μ	1	1	1
butarez-25 (plastyfikator)	—	2	2
ciekły chlorowcopolimer*	—	—	1

W paliwie B ciekły polibutadien miesza się z kopolimerem 5÷6 minut i powoli wprowadza się utleniacz z katalizatorem. W paliwie C polimer chlorowcowy miesza się z utleniaczem oraz katalizatorem i dopiero wtedy wprowadza do lepiszcza z plastyfikatorem. Otrzymane paliwa wyciska się przez otwór o średnicy 1,27 cm oraz pod ciśnieniem 675 kG/cm² i mierzy się szybkość wyciskania w cm/min.

Szybkość ta dla paliwa A jest nieznaczna, dla paliwa B wynosi 19 cm/min, a dla paliwa C — 68,6 cm/min.

* — poli-trójfluorochloroetylen, przy 1 mm Hg t w. 110 C i punkt płynięcia poniżej — 57 C (nazwa handlowa Kel-F oil No 1).

Tabl. 7.21. przedstawia własności najczęściej stosowanych polimerów trójfluorochloroetylenu, występujących pod nazwą handlową Kel-F oil No 1, No 3 i No 10 [62, 111].

Tablica 7.21

Własności fizyczne niektórych polimerów trójfluoroetylenu

	Kel-F oil No 1	Kel-F oil No 3	Kel-F oil No 10
c. cz.	500	630	780
Kolor	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
Lepkość w centistoksach w 38°C	3	25	220
w 99°C	1	3	10
Punkt płynięcia, °C	<-57	-43	-1
c. wł. d_4^{20}	1,86	1,93	1,96

III. PRZYKŁADY STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

Jak już uprzednio wspomniano, dostępne publikacje podają ograniczone dane na temat produkcji czy składu stałych paliw rakietowych. Ze względu na skomplikowane procesy technologiczne nawet podanie ścisłego składu paliwa wcale nie świadczy o możliwości odtworzenia go. Zagadnienie to jest niezwykle trudne i wiadomo, że przy ustalonym składzie i procesie technologicznym też nie zawsze udaje się uzyskać ładunki o identycznych własnościach balistycznych. Poniżej wymieniono niektóre stałe paliwa rakietowe, podano ogólne dane na temat ich składu, procesów przygotowania składników i samych paliw. Przytoczone przykłady mogą jednak spełniać wyłącznie rolę danych orientacyjnych przy projektowaniu paliw, nie mogą natomiast być traktowane jako konkretne przepisy.

Podział paliw na grupy przedstawiono wg substancji wiążących. Istnieją jednak trudności z zaszeregowaniem niektórych paliw ze względu na złożony charakter składnika wiążącego. Podział wg stosowanych utleniaczy byłby niekorzystny, bowiem najczęściej występują tylko trzy: azotan amonowy, nadchloran amonowy i nadchloran potasowy, wobec czego podział taki byłby zbyt ogólny.

8. PALIWA Z POLIMERAMI I POLIKONDENSATAMI SYNTETYCZNYMI

8.1. Paliwa z żywicami epoksydowo-poliamidowymi

Przykłady stałych paliw rakietowych*

Paliwo 1

a) Poliamid

Do naczynia z ogrzewaniem i chłodzeniem, z mieszadłem, chłodnicą zwrotną i zestawem destylacyjnym wprowadza się 19 cz. *sym*-dwumetylomocznika i 56 cz. dimeru kwasu linoleinowego. Ogrzewa się w 149°C przez 24 godz. oddestylowując wodę. Lepkość kondensatu w 66°C wynosi 68000 cP.

b) Żywica epoksydowa

Eter dwuglicydylowy glikolu trójetylenowego. Otrzymuje się go przez reakcję 1,2-epoksy-3-chloropropanu z glikolem trójetylenowym w stosunku molowym 2 : 1 w obecności NaOH.

Do poliamidu w 60°C dodaje się 74 cz. eteru dwuglicydylowego glikolu trójetylenowego. Otrzymaną żywicę miesza się z 222 cz. NH_4ClO_4 zawierającego 1% Fe_2O_3. Mieszanie kontynuuje się przez ok. 15 min. w 60°C i nieutwardzone paliwo odlewa do form. Całość poddaje się działaniu zmniejszonego ciśnienia w celu pozbawienia paliwa wtrąceń powietrza. Kiedy lepkość w 60°C osiągnie 80 000÷200 000 cP, temperaturę podnosi się do 70°C i utwardza paliwo przez 10 godz. Szybkość spalania bez Fe_2O_3 0,726 cm/sek, a z 1% Fe_2O_3 1,298 cm/sek.

Równie dobre rezultaty otrzymuje się z poliamidem o stosunku molowym amina: kwas 3 : 1 (26 cz. *sym*-dwumetylomocznika zamiast 19 cz.).

* Skład paliw podano w częściach wagowych.

Paliwo 2

a) Poliamid jak w paliwie 1.

b) Żywica epoksydowa — produkt reakcji epichlorohydryny z gliceryną w stosunku molowym 2 : 1.

Miesza się 1 cz. poliamidu z 5 cz. żywicy epoksydowej i z 14 cz. $NaClO_4$ i postępuje jak w paliwie 1.

Paliwo 3

a) Poliamid

Do 56 cz. dimeru kwasu linoleinowego $C_{34}H_{62}(COOH)_2$ w 177°C dodaje się powoli przez 15 godz. mieszaninę 14 cz. *sym*-dwumetylomocznika z 10 cz. dwu(4-aminofenylo)metanem. Ogrzewa się aż do uzyskania lepkości 30 500 cP w 18°C i 4400 cP w 66°C.

b) Żywica epoksydowa jak w paliwie 1.

Miesza się po jednej cz. obu żywic z 6 cz. NH_4ClO_4 (z 1% Fe_2O_3) i utwardza jak w paliwie 1. Stosuje się mieszaninę nadchloranu amonu o dwóch rozdrobnieniach 70% 0,1÷30 μ i 30% 50÷200 μ.

Paliwo 4

a) Poliamid

Kondensuje się 25 cz. N-heksylo-N′-oktylomocznika z 9 cz. kwasu szczawiowego.

b) Żywica epoksydowa

Poddaje się kondensacji 1,2-epoksy-3-bromoheksan z glikolem etylenowym w stosunku molowym 2 : 1.

Miesza się poliamid z 3 cz. żywicy epoksydowej z 0,01 cz. fosforanu trójkrezylu i z 8 cz. $Ca(ClO_4)_2$ (zawierającego 1% MgO). Paliwo to zawiera aminę i kwas w stosunku molowym 1,5 : 1.

Paliwo 5

a) Poliamid jak w paliwie 3.

b) Żywica epoksydowa — produkt reakcji 1,2-epoksychloropropanu z gliceryną.

Miesza się 5 cz. poliamidu, 1 cz. eteru dwuglicydylowego gliceryny, 1 cz. oleju rycynowego (plastyfikator) z 28 cz. $KClO_4$ (zawierającego 5% Fe_2O_3).

Paliwo 6

a) Żywica poliestrowo-poliamidowa

W naczyniu z chłodnicą zwrotną i w atmosferze azotu ogrzewa się przez 15 godz. 20 cz. kwasu sebacynowego z 20 cz. glikolu

polietylenowego (c. cz. ∼ 400) w obecności 0,5% $ZnCl_2$. Dodaje się następnie 19 cz. *sym*-dwumetylomocznika i ogrzewa jeszcze przez dalsze 15 godz., po czym oddestylowuje się wodę. Lepkość otrzymanego produktu wynosi 100 000 cP w 18°C i 43 000 cP w 46°C.

b) Żywica epoksydowa — eter dwuglicydylowy glikolu trójetylenowego.

Miesza się po jednej cz. obu żywic z 7,5 cz. NH_4ClO_4 (zawierającego 0,1% Fe_2O_3).

Paliwo 7

a) Poliamid

Poddaje się kondensacji *sym*-dwudodecylomocznik i kwas cetylomalonowy w stosunku molowym 1,5 : 1.

b) Żywica epoksydowa — produkt reakcji 1,2-epoksy-3-bromododekanu z 1,2-dwuhydroksyejkozanem w stosunku molowym 2 : 1.

Miesza się 40 cz. poliamidu, 7 cz. żywicy epoksydowej, 1 cz. acetylocytrynianiu trójetylowego z 33 cz. $Ba(ClO_4)_2$ (zawierającego 2% SiO_2 jako „katalizatora" palenia).

Paliwo 8

a) Żywica poliestrowo-poliamidowa

Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 15 godzin w atmosferze azotu 20 cz. kwasu sebacynowego z 20 cz. glikolu polietylenowego (c. cz. ∼ 400), po czym stopniowo dodaje się 40 cz. czteroetylenopięcioaminy. Kontynuuje się ogrzewanie zwrotne i oddestylowuje wodę. Lepkość produktu w 18°C wynosi 44 500 cP.

b) Żywica epoksydowa — eter dwuglicydylowy glikolu trójetylenowego.

Miesza się po 1 cz. obu żywic z 2 cz. NH_4ClO_4 (zawierającego 1% Fe_2O_3) [108].

8.2. Paliwa z tiokolami

Mieszaniny służące jako inicjatory dla stałych paliw rakietowych

Wiele ostatnio wynalezionych paliw z azotanem amonowym (NH_4NO_3), z nadchloranem amonowym (NH_4ClO_4), z asfaltem, z kauczukami syntetycznymi itp. wymaga wysokiej temperatury zapłonu, a także wysokiego ciśnienia do utrzymania palenia. Np. paliwa z azotanem amonowym potrzebują ∼ 300°C i ∼ 14 ata do zapoczątkowania równomiernego palenia. Konieczne staje się wtedy użycie inicjatora.

Paliwem inicjującym musi być mieszanina łatwo zapalna i dająca dużą ilość produktów gazowych podczas palenia. Najlepiej, gdy mieszanina taka jest zdolna do wytwarzania gazów podczas przynajmniej 500 msek.

Stosuje się mieszaniny:

1) utleniacz NH_4ClO_4, $KClO_4$
2) lepiszcze polisiarczkowe
3) dobrze zmielone metale: Al, Mg, Ti.

Najlepiej, gdy zawartość utleniacza wynosi 60÷75%, metalu 5÷25%, lepiszcza 10—40%. Utleniacz powinien być bardzo drobno zmielony 0,05÷0,15 mm (sito US 100÷250), a metale jeszcze drobniej 0,04÷0,05 mm (sito US 250÷325).

Pożądany jest przede wszystkim nadchloran potasowy, gdyż jego obecność daje wysoką temperaturę gazów. Zamiast polisiarczków można też użyć innych substancji wiążących, jak neopren, GR-S, kopolimery dienów z winylopirydynami. Jednak zastosowanie polisiarczków zapewnia łatwiejsze odlewanie i utwardzanie w niższych temperaturach.

Polisiarczki produkowane przez Thiokol Chemical Corporation nadające się do powyższych paliw to: LP-2, LP-3, LP-8, LP-32 i LP-33.

Szczególnie użyteczne są składniki palne wg składu:

	cz. wag.
dwufenyloguanidyna (przyspieszacz)	0,5÷ 1,5
LP-3	7,5÷37,5
dwuoksym p-chinonu (wulkanizator)	1,0÷ 3,0
dwu(butoksyetoksyetoksy)metan (plastyfikator)	0 ÷ 3,0
siarka (wulkanizator)	0 ÷ 0,5
sadza (wypełniacz)	1,0÷ 10
MgO	0 ÷ 0,5
Fe_2O_3 (katalizator palenia)	0 ÷ 0,5

Skład niektórych mieszanin inicjujących podano w tablicy 8.1 [59].

Paliwa rakietowe z polisiarczkami

Tiokole LP-2 i LP-3 są bardzo dogodne jako lepiszcza paliw stałych, pozwalają na formowanie ziarna o dużych wymiarach, gdyż podczas wulkanizacji niemalże wcale nie ulegają zmianie objętości, nie powstają więc w ładunku naprężenia.

Tablica 8.1

Skład kilku mieszanin inicjujących zawierających tiokol

Składniki	%					
LP-3	21,6	31,2	24,8	16,4	20,8	36,5
Dwufenyloguanidyna	0,6	0,9	0,7	0,5	0,6	1,1
Dwuoksym p-chinonu	1,5	2,2	1,7	1,1	1,3	2,6
Dwu(butoksyetoksyetoksy)metan	1,1	1,6	1,2	0,8	1,0	1,8
Siarka	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4
Sadza	2,2	3,1	2,5	1,6	0,5	3,6
MgO	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4
Fe_2O_3	0,3	0,5	0,4	0,2	0,5	—
Al	7,1	5,9	16,4	10,7	6,0	3,6
NH_4ClO_4	—	19,7	52,0	—		—
$KClO_4$	65,3	34,4	—	68,4	69,0	50,0

Tablica 8.2

Skład kilku paliw rakietowych zawierających tiokole

Składniki (w %)	Nr paliwa				
	1	2	3	4	5
$KClO_4$	60,0	—	50,0	50,0	50,0
NH_4ClO_4	10,0	64,0	17,0	18,4	18,0
LP-2	19,5	25,7	23,0	30,4	—
LP-3	—	—	—	—	30,0
Dwuoksym p-chinonu (wulkanizator)	—	—	0,5	0,6	2,0
PbO_2 (wulkanizator)	1,5	1,9	—	—	—
Ftalan dwubutylowy	1,5	—	—	—	—
Alkohol furfurylowy (plastyfikator)	7,2	8,0	7,51	—	—
Kwas stearynowy	0,35	0,4	0,69	—	—
ZnO	—	—	1,3	0,6	—
Temp. mieszania, °C	21÷27	21÷27	21÷38	93	60

Ogólnie paliwa polisiarczkowe (tabl. 8.2) [45] mają skład:

	%
utleniacz	50÷85
LP	15÷50
plastyfikator	0 ÷20
wulkanizator	0,01÷ 5
przyspieszacz	0 ÷ 5

8.3. Paliwa z chlorkiem poliwinylu

Najlepsze składniki palne oparte na chlorku poliwinylu powinny zawierać około 50% plastyfikatora. Plastyfikator musi wykazywać dużą rozpuszczalność polimeru w podwyższonej temperaturze, a tak otrzymany koloidalny roztwór powinien mieć małą lepkość, aby można było wprowadzić około trzykrotną ilość utleniacza. Używa się powszechnie znane plastyfikatory z grupy sebacynianów, ftalanów, adypinianów czy estrów glikoli. Najlepsze okazały się sebacynian dwuoktylowy, dwubutylowy i ftalan dwuoktylowy. Plastyfikatorów z grupami $—NO_2$ lub $—ONO_2$ można używać tylko w mieszaninie z niewybuchowymi zmiękczaczami.

Maksymalna ilość utleniacza, jaką udaje się wprowadzić, daje 90% tlenu potrzebnego do przemiany składnika palnego na CO_2 i H_2O. Jako utleniacze mogą być użyte: nadchlorany amonu, potasu i sodu, azotany amonu i sodu oraz sześcionitroetan, sześcioazotan mannitu itp. Jako stabilizator służy 1% rycynianu baru.

Niekiedy stosuje się też kopolimer octanu winylu z chlorkiem winylu, przy czym zwykle procentowo przeważa chlorek winylu. Przykład paliwa z chlorkiem poliwinylu:

	cz. wag.
chlorek poliwinylu	50
rycynian baru	2
sebacynian dwubutylowy	50
NH_4ClO_4	306

Chlorek poliwinylu ze stabilizatorem wprowadza się do zmiękczacza. Następnie w mieszalniku dodaje się NH_4ClO_4. Mieszaninę odlewa się do form pod niewielkim ciśnieniem i utwardza kilka minut w temp. 160—175°C.

Utwardzone ziarno zachowuje elastyczność do ok. —50°C. Szybkość spalania 0,25 cm/sek pod ciśnieniem atmosferycznym i 1,27 cm/sek przy 140,6 kG/cm². Dalsze paliwa tego rodzaju podano w tabl. 8.3 [37, 99].

Tablica 8.3

Skład kilkunastu paliw rakietowych zawierających polichlorek winylu

Nr paliwa	Polimer	%	Plastyfikator	%	NH_4ClO_4 [%]
2	Chlorek poliwinylu	12	sebacynian dwuoktylu	12	75
3	„	12	ftalan dwuoktylu	12	75
4	„	12	sebacynian dwubutylu	12	75
5	„	12	sebacynian dwubutylu; ester kwasów o 6÷10 atomach węgla i glikolu trójetylenowego	8; 4	75
6	„	14,8	adypinian dwu(3,5,5-trójmetyloheksylu); ftalan dwu(metoksyetylu)	5,8; 5,9	75
7	„	19,5	adypinian dwu(3,5,5-trójmetyloheksylu); ftalan dwu(metoksyetylu)	9,7; 4,9	65,5
8	„	18,3	adypinian dwu(3,5,5-trójmetyloheksylu)	11	70,1
9	„	14,8	adypinian dwu(3,5,5-trójmetyloheksylu); ftalan dwu(metoksyetylu)	5,9; 5,9	73
10	„	17,6	sebacynian dwubutylu	11,7	70,2
11	Kopolimer 90% chlorku winylu i 10% octanu winylu	18	adypinian dwu(3,5,5-trójmetyloheksylu)	18	63,5

Paliwa do rakiet małego kalibru

Stosuje się tu mieszaninę nieorganicznego utleniacza z termoplastycznym składnikiem palnym, jakim jest Vinylit VYNU (wysokocząsteczkowy kopolimer chlorku winylu z małą ilością octanu winylu) w połączeniu z plastyfikatorem Cellosolve — obojętnym estrem fosforowym eteru jednobutylowego glikolu etylenowego $OP(OCH_2CH_2O\ C_4H_9)_3$.

Metoda produkcji składa się z dwóch głównych etapów:

a. Zmieszanie drobno zmielonych składników w temperaturze pokojowej.

b. Wyciskanie granulek pod wysokim ciśnieniem i przy wyższej temperaturze.

Temperaturę podczas wyciskania należy tak dobierać, aby kopolimer i plastyfikator utworzyły jednorodną fizyczną mieszaninę i aby mieszanina ta zachowała swe własności termoplastyczne. Zgranulowane paliwo można sprasowywać w dowolnych kształtkach albo od razu w komorze spalania.

Dla zapewnienia dobrego zapłonu i równomiernego palenia formuje się ładunek z trzech części: zapalnik, ładunek pomocniczy i ładunek główny.

Zapalnik składa się z mieszaniny mającej wysoką temperaturę palenia:

958 g pyłu tytanowego
1385 g $KClO_4$

Ładunek pomocniczy ma za zadanie wytworzenie dużego ciśnienia, niezbędnego do stabilnego palenia ładunku głównego. Skład ładunku pomocniczego jest następujący:

1736 g $KClO_4$
742 g pyłu aluminiowego
222 g pyłu tytanowego
48 g Vinylitu VYNU
72 g Celiosolve

analiza sitowa $KClO_4$ wg US Standart Sieve (sita standartowe Stanów Zjednoczonych):

	wymiar oczek w mm	%
na sicie 50	0,297	0,1
„ „ 70	0,210	2,7
„ „ 100	0,149	26,8
„ „ 140	0,105	30,8
„ „ 200	0,074	31,2
przez sito 200	0,074	8,7

Ładunki główne:

Paliwo 1 1754 g $KClO_4$ suszonego w 100÷110°C
482 g pyłu grafitowego
222 g pyłu tytanowego
109 g Vinylitu VYNU
163 g Cellosolve

analiza sitowa $KClO_4$ wg US Standart Sieve

	wymiar oczek w mm	%
na sicie 50	0,297	0,08
„ „ 70	0,210	0,86
„ „ 100	0,149	6,4
„ „ 140	0,105	14,67
„ „ 200	0,074	29,5
przez sito 200	0,074	48,4

Około 150 g grafitu dodaje się do nadchloranu umieszczonego na sicie 70 i wstrząsa się. Przesiewanie rozrywa aglomeraty $KClO_4$ i grafit okrywając cząstki utleniacza zabezpiecza go przed powrotną aglomeryzacją; przesiew i pozostałość miesza się razem.

Utleniacz, grafit, tytan i Vinylit miesza się razem w temp. 10÷30°C. Do mieszaniny tej dodaje się plastyfikatora Cellosolve, który może być też zastąpiony fosforanem trójoktylowym i miesza się 10 minut w młynie kulowym. Trwałość takich paliw sięga kilku miesięcy. A własności gumopodobne zachowują się w granicach —40 ÷ +60°C. Inne składy ładunku głównego podano w tabl. 8.4 [50]. Analiza sitowa $KClO_4$ w paliwach 2, 4, 5 i 6 — jak w paliwie 1. Analiza sitowa $KClO_4$ w paliwie 3 jest następująca:

	wymiar oczek w mm	%
na sicie US 100	0,149	49,7
„ „ 140	0,105	28,2
„ „ 200	0,074	17,8
przez sito 200	0,074	4,2

Tablica 8.4

Skład kilku paliw rakietowych zawierających Vinylit VYNU

Składniki (w cz. wag.)	Numer paliwa				
	2	3	4	5	6
$KClO_4$	1156	2315	887	877	877
Al	594	989	463	62,3	83
Ti	148	296	—	27,6	—
Grafit	—	—	—	241	241
Vinylit VYNU	32	160	60	53,6	53,4
Cellosolve	48	240	90	80,4	80,0

Paliwo o składzie 12,5% chlorku poliwinylu, 12,5% sebacynianu dwubutylu i 75% NH_4ClO_4 oraz wpływ dodawanych do niego chrominów omówiono już w p. 7.2.1.

8.4. Paliwa z octanem poliwinylu

Paliwa do startu wspomaganego, do rakiet i jako generatory gazów

Są to paliwa oparte na azotanie amonowym, gdyż utleniacz ten zapewnia powstawanie dużej ilości gazów o stosunkowo niskiej temperaturze. Umożliwia to stosowanie tych paliw do uruchamiania sprężarek powietrznych w silnikach samolotowych, czy jako źródło gazów służących do przenoszenia utleniacza i paliwa w silnikach rakietowych na paliwo ciekłe.

Ogólny skład takich paliw jest następujący:

	%
NH_4NO_3	70 ÷ 90
składnik palny	10 ÷ 25
barwnik org.	0,5 ÷ 5
sadza	0 ÷ 5
„katalizator" nieorg.	0 ÷ 4
modyfikator wykładnika *n*	0 ÷ 4
inhibitor gazowania	0 ÷ 4
środek powierzchniowo czynny	0 ÷ 0,5

Składnik palny jest sporządzany przez ogrzewanie plastyfikatora do ∾ 150°C, zwykle 120÷140°C i dodawanie polimeru z jednoczesnym mieszaniem aż do uzyskania jednolitej mieszaniny. Wtedy dodaje się modyfikator, a później azotan amonowy z „katalizatorami" (organicznym i nieorganicznym). Utleniacz z „katalizatorami" miesza się ze składnikiem palnym w temperaturze niższej od 120°C (najlepiej nie przekraczać 110°C). Następnie odlewa się lub wyciska do form pod ciśnieniem 140÷280 kG/cm². Temperatura gazowych produktów spalania waha się od 800—1400°C.

Paliwo 1

W 140°C ogrzewa się 9,6 cz. eteru 2,4-dwunitrodwufenylowego z 9,6 cz. dwuglikolanu glikolu etylenowego, dodaje się 5,8 cz. octanu celulozy (54÷56% CH_3COOH po hydrolizie) i miesza się aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Po obniżeniu tempera-

tury do 110°C dodaje się mieszaninę 73 cz. azotanu amonowego z 2 cz. błękitu pruskiego.
Szybkość spalania 0,254 cm/sek przy 70,3 kG/cm²; $n = 0,72$.

Przez zastąpienie 10% składnika palnego przez błękit Pyrogen Direct Blue RL-CL (wskaźnik barwy 956) tworzy się paliwo o składzie:

	%
octan celulozy	5,18
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	8,66
dwuglikolan glikolu etylenowego	8,66
błękit pruski	2,0
barwnik organiczny	2,5
NH_4NO_3	73,0

Szybkość spalania 0,356 cm/sek przy 70,3 kG/cm²; $n = 0,70$. Inne paliwa z tej grupy podano w tabl. 8.5.

Wpływ dodatku barwników organicznych na szybkość spalania paliwa 3 omówiono w p. 7.2.1 [49].

Tablica 8.5

Skład kilku paliw rakietowych zawierających octan celulozy

Składniki (w %)	Numer paliwa			
	2	3	4	5
Octan celulozy	4,6	5,8	6,6	4,8
Flexol 3GH (dwuheksanian glikolu trójetylenowego)	—	—	—	3,6
Dwuglikolan glikolu etylenowego	7,70	9,6	5.7	—
Eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	7,70	9,6	7,7	3,6
Pyrogene Direct Blue RL-CF	2,5	—	2,0	—
Błękit pruski	3,0	2,0	—	—
Sadza	1,0	—	2,0	3,0
NH_4NO_3	73,5	73,0	74,0	85,0
Szybkość spalania r przy 70,3 kG/cm², w cm/sek	0,483	0,203	0,229	0,178
Wykładnik n	0,70	0,68	0,74	0,68

8.5. Paliwa z metakrylanem metylu

Paliwa o konsystencji szlamu

Są to paliwa, w których metakrylan metylu rozpuszczony w plastyfikatorze poddaje się polimeryzacji przed dodaniem utleniacza. Lepiszcze jest więc cieczą o dużej lepkości, a po zmieszaniu z utleniaczem tworzy rodzaj gęstego kitu czy szlamu. Wprawdzie tak przygotowane paliwa nie mają wysokiego impulsu właściwego, lecz łatwo mogą być odlewane do komory spalania, a przy zastosowaniu jako utleniacza azotanu amonowego dają dużą ilość produktów gazowych, co jest korzystne np. przy starcie wspomaganym czy w generatorach gazowych.

Jako plastyfikatory, w celu zmniejszenia niedoboru tlenu, stosuje się azotany *n*-propylu, *i*-propylu, *n*-butylu, 2-metoksyetylu, nitro-*n*-propylu i nitro-*n*-butylu. Kilka paliw tego rodzaju podano w tabl. 8.6.

Tablica 8.6

Skład kilku paliw rakietowych zawierających metakrylany

Nr paliwa	Składniki	%	Uwagi
1	NH_4NO_3, sito U. S. 180 (0,08 mm)	42,9	Niewielkie oddzielenie się NH_4NO_3 obserwuje się po 9 dniach.
	metakrylan metylu	14,4	Impuls wł. 147 sek przy 35,15
	azotan 2-metoksyetylowy	42,7	kG/cm²
2	NH_4NO_3	51,0	Niewielkie oddzielenie się NH_4NO_3 po 14 dniach
	metakrylan metylu	12,2	
	azotan 2-metoksyetylowy	36,8	
3	NH_4NO_3	62,0	NH_4NO_3 nie oddziela się po 90 dniach.
	metakrylan 2-etoksyetylu	11,5	
	azotan 2-metoksyetylowy	26,5	Imp. wł. 179 sek przy 35,15 kG/cm²

Metakrylan dodaje się do azotanu organicznego i podgrzewa w 40°C aż do uzyskania maksymalnej lepkości, a następnie miesza się z azotanem amonowym w mieszalniku Mc Roberta [52].

Dość rzadkim przykładem zastosowania jako utleniacza azotanu hydrazyny jest paliwo o składzie:

	%
azotan hydrazyny $N_2H_4 \cdot HNO_3$	60,00
akrylan metylu	25,60
dwuglikolowęglan allilu	3,60
metakrylan metylu	10,40
nadtlenek dwu-III-rz.butylowy	0,40

przy czym utwardzenie paliwa przeprowadza się w formie. Akrylan metylu kopolimeryzuje z dwuglikolowęglanem allilu i z metakrylanem metylu pod wpływem nadtlenku dwu-III-rz.-butylowego [92].

8.6. Paliwa z nienasyconymi amidami

Jak już wspomniano w p. 6.1.3, monomery akryloamidów rozpuszczają dość znacznie sole nieorganiczne amonu i amin, dzięki czemu można wprowadzić do składnika palnego o kilka procent utleniacza więcej niż w przypadku, gdy monomer nie rozpuszcza utleniacza.

Przykład składu takiego paliwa:

	%
N,N-dwumetyloakryloamid	22,94
NH_4NO_3	76,81
nadtlenek etylometyloketonu	0,25

Azotan amonowy powinien mieć ścisłe wymiary cząstek: 70% 0,84÷2,0 mm (sito US 10—20) i 30% mniejszych od 0,84 mm (sito US 20). Paliwo to utwardza się w 43°C przez 16 godz. Temperatura samozapłonu wynosi ok. 240°C; nie wybucha od uderzenia 2 kG z wysokości 100 cm.

Szybkość spalania wynosi:

	kG/cm²	cm/sek
przy	35,15	0,127
„	70,3	0,145
„	105,4	0,168

$n = 0,26$.

Paliwo to jest trwałe w granicach temperatur —54 do +74°C [54, 92].

8.7. Paliwa z pochodnymi alkoholu furfurylowego

Jak już wspomniano w p. 6.1.4, kondensat powstały przez odwodnienie alkoholu furfurylowego, występujący w handlu pod nazwą Duralon, ma zdolność do polimeryzacji pod działaniem mocnych kwasów, zasad czy kwaśno oddziałujących soli, nawet w obecności nitrozwiązków. Dlatego obok takich utleniaczy, jak nadchlorany, azotany, chromiany itp. można stosować wysokoenergetyczne substancje organiczne, jak heksogen, czteroazotan pentaerytrytu, czteronitrobutan (różne izomery, np. 1,1,4,4-; 2,2,3,3- itp.). Chcąc jednak zastosować powyższe związki do paliw, należy jednocześnie dodać flegmatyzatora. Rolę tę spełnia doskonale 2,2-dwunitropropan, który jest zarazem plastyfikatorem.

Ogólnie skład takich paliw jest następujący:

	%
utleniacz lub wysokoenergetyczny związek organiczny	50÷70
żywica furfurylowa	15÷30
2,2-dwunitropropan	15÷30

Żywicę furfurylową (Duralon) miesza się najpierw z 2,2-dwunitropropanem, a następnie dodaje się drobno zmielony utleniacz lub jeden ze wspomnianych wysokoenergetycznych związków organicznych. Składniki dokładnie miesza się i po wprowadzeniu jednego z katalizatorów polimeryzacji (HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $NaOH$, KOH, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$) odlewa się do form, gdzie zachodzi ostateczne utwardzenie. Kilka typowych składów paliw z żywicą furfurylową podano w tabl. 8.7 [55].

Tablica 8.7

Skład kilku paliw rakietowych zawierających żywicę furfurylową

Składniki (w %)	Nr paliwa				
	1	2	3	4	5
Duralon (żywica furfurylowa)	20,0	25,5	20,7	17,3	17,5
2,2-dwunitropropan	20,0	19,6	16,0	18,0	18,2
Heksogen (cyklotrójmetylenotrójnitroamina)	-	53	61,7	—	—
Czteroazotan pentaerytrytu	60,0	—	—	—	—
NH_4NO_3	—	—	—	64,0	—
NH_4ClO_4	—	—	—	—	63,6
Kwas nieorganiczny (katalizator polimeryzacji)	—	1,9	1,6	0,7	0,7

8.8. Paliwa z kopolimerami dienów

Sporządzanie kopolimeru Bd/MVP i paliwa na nim oparte

Najbardziej rozpowszechnione z tej grupy i jedne z najlepszych są kopolimery 1,3-butadienu z winylowymi pochodnymi N-zasad heterocyklicznych, jak pirydyna, chinolina i izochinolina. Dienów używa się w ilości przynajmniej 50%, a N-zasad od 15÷50%.

Ogólnie paliwa tego typu mają następujący skład (nie zawsze jednak mieszczący się w podanych granicach):

	cz. wag.	%
składnik palny		10÷25
kopolimer Bd/MVP	100	
sadza	10÷30	
plastyfikator	10÷30	
krzemionka	0÷20	
tlenek metalu	0÷5	
antyutleniacz	0÷5	
środek powierzchniowo czynny	0÷2	
przyspieszacz	0÷2	
siarka	0÷2	
„katalizator" palenia	0÷30	
utleniacz		75÷90

Kopolimeryzację przeprowadzać można w masie, albo, jak to się czyni najczęściej, w emulsji w temp. 5°C.

Emulsję taką przyrządza się wg składu:

	cz. wag.
1,3-butadien	90
2-metylo-5-winylopirydyna	10
woda	200
mydło potasowe	6
chlorek potasu	0,1
sól sodowa kwasu alkiloarylosulfonowego	0,3
czterosodowa sól kwasu etylenodwuamino-czterooctowego	0,005
III-rz. merkaptan dodecylowy	0,6÷0,8
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
$K_4P_2O_7$	0,253
wodoronadtlenek paramentanu	0,135
dwumetylodwutiowęglan potasu	0,15
fenylo-β-naftyloamina	1,75

Do lateksu dodaje się 19,5 cz. sadzy na 100 cz. kopolimeru w celu zapoczątkowania koagulacji. Następnie dodaje się jeszcze 2,5 cz. sadzy i 1,25 cz. fleksaminy. Otrzymaną mieszaninę oddzieloną od warstwy wodnej miesza się w młynie kulowym z 20 cz. plastyfikatora dwu(butoksyetoksyetoksy)metanu i z 5 cz. MgO. Handlowy azotan amonowy, o średnim wymiarze cząstek 40 μ, dokładnie miesza się z „katalizatorami" palenia (pikrynianów nie miesza się z utleniaczem — możliwość wybuchu!) i dodaje się do składnika palnego w młynie do 83,5%. Jeśli używa się jako „katalizatora" palenia jednego z pikrynianów, to wprowadza się go dopiero do mieszaniny składnika palnego z utleniaczem. Po dobrym wymieszaniu składników paliwo poddaje się formowaniu i utwardzaniu. Szybkości spalania jak również wpływ pikrynianów, styfnianów, chrominu miedziowego, chromianu amonowego, pyłu miedziowego i tlenku miedziowego używanych jako „katalizatory" palenia omówiono już w p. 7.2.1 [36].

A oto paliwo o innym składzie, ze środkiem czwartorzędującym i z wulkanizatorem; udaje się z niego formować pod wysokim ciśnieniem ziarna o dużej średnicy, wolne od kawern [93].

	cz. wag.
NH_4NO_3	75
kopolimer 90/10 butadien — 2-metylo-5-winylopirydyna	21,91
sadza	4,38
chlorek benzylidynu	1,51
przyspieszacz — Butyl-8	0,36
siarka	0,31
ZnO	0,91
	104,38

Przygotowanie paliw z azotanem amonowym w fazie III

Jak już wspomniano w p. 5.1.2. azotan amonowy ogrzany do temperatury 32°C ulega przemianie fazowej, przy czym zwiększa objętość o około 3,8%. Zjawisko to nie jest korzystne, gdyż podczas palenia czy przechowywania ziarna na skutek naprężeń wewnętrznych mogą powstać pęknięcia. Aby tego uniknąć, opracowano metodę przygotowania paliwa powyżej 32°C. Wówczas azotan amonowy znajduje się w fazie III, a po ochłodzeniu paliwa zmniejszając objętość nie powoduje naprężeń, gdyż oddziela się od kopolimeru i nie wypełnia całkowicie mikrokomórek w składniku palnym; po podgrzaniu powyżej 32°C znów powraca do dawnej objętości.

Azotan amonowy suszy się w granicach 32÷90°C, wprowadza się do składnika palnego w 32÷70°C i mieszaninę utwardza w 80÷82°C.

Takie dodatki, jak błękit Milori, fosforan trójwapniowy nie tylko zmieniają własności balistyczne paliwa, lecz i ułatwiają oddzielanie się azotanu amonowego w fazie IV od składnika palnego.

Podobne działanie wykazują woski drobnokrystaliczne, petrolatum itp.

Składnik palny

	cz. wag.
kopolimer 90/10 1,3-butadien/2-metylo-5-winylopirydyna	100
sadza	20
plastyfikator TP-90B	20
przyspieszacz SA-113	1
siarka	0,75
ZnO	3
stabilizator-fleksamina	3
środek powierzchniowo czynny — Aerosol OT	1

Skład paliwa (w cz. wag.)	A	B
Składnik palny	17,5	17,5
NH_4NO_3	82,5	82,5
błękit Milori	0,25	—
fosforan trójwapniowy	—	0,41
	100,25	100,41

Kopolimer suszy się w mieszalniku 12 Baker-Perkinsa i miesza się z sadzą. Azotan amonowy poddaje się suszeniu w obrotowej próżniowej suszarce Stokesa przez 6 godzin w temp. 93°C i chłodzi się do temperatury 32÷71°C, po czym należy go zmieszać z błękitem Milori.

Kopolimer umieszczony w mieszalniku Banbury podgrzewa się do 54°C. Wtedy wprowadza się resztę dodatków, oprócz plastyfkatora, i miesza około dwóch minut.

Utleniacz z błękitem Milori należy wprowadzić w pierwszym etapie w ilości 30% wraz z 30% plastyfikatora, a resztę stopniowo, niewielkimi porcjami. Po jednominutowym wymieszaniu wyciska się go do form i utwardza 24 godziny w 82°C.

		A	B
Szybkość spalania przy 70,3 kG/cm²	cm/sek	0,262	0,262
Wykładnik ciśnieniowy n [57]		0,57	0,60

Podobną metodą otrzymuje się paliwo o składzie:

	cz.wag.
NH_4NO_3	81,05
Bd/MVP (90/10)	11,00
dwu(butoksyetoksyetoksy)metan	2,21
sadza	2,48
fleksamina	0,33
MgO	0,49
błękit Milori	1,94
	99,50

Fleksaminę i tlenek magnezu dodaje się podczas uplastyczniania kopolimeru plastyfikatorem w temperaturze 54÷68°C. Utleniacz dodaje się w czterech porcjach. Utwardzanie zachodzi w 77°C przez 18 godzin [61].

Szybkość palenia w 70,3 kG/cm²	cm/sek	0,376
Impuls właściwy	sek	188

Paliwa z wysokoenergetycznymi związkami azotowymi

Przy niedoborze tlenu w paliwie, co występuje niemal zawsze, jeśli utleniaczem jest azotan amonowy, obecność sadzy powoduje powstanie gęstych dymów. Aby temu zapobiec, część albo całość sadzy zastępuje się związkami o wysokiej zawartości azotu, tj. przynajmniej 30% N. Substancje te powinny wykazywać najwyżej 10% wybuchów przy uderzeniu 0,02 g związku przez ciężar 2 kG z wysokości 15 cm (przy badaniu cieczy nasyca się krążek bibuły o średnicy 1 cm). Stosuje się takie związki jak: melamina, heksogen, cyklooczterometylenooczteronitroamina, pikrynian amonowy, etylenodwunitroamina, trotyl, dwucyjanodwuamid, mocznik, azotan hydrazyny itp. o średniej wielkości cząstek 0,03÷50 μ, a najlepiej mniejszej od 10 μ.

Paliwo przygotowuje się w mieszalnikach Baker-Perkinsa, Bramley Bekena lub Bumbury z poziomymi lub pionowymi łopatkami. Utleniacz dodaje się w czterech porcjach. Na koniec stosuje się próżniowe ogrzewanie w celu usunięcia wtrąceń powietrza.

Jeśli związek azotowy jest bardzo wrażliwy na uderzenie, wówczas rozpuszcza go się wraz ze składnikiem palnym i z innymi

Skład kilku paliw rakietowych zawierających melaminę

Składniki	Paliwo					
	A		B		C	
	%	cz. wag. na 100 cz. wag. kopolimeru	%	cz. wag. na 100 cz. wag. kopolimeru	%	cz. wag. na 100 cz. wag. kopolimeru
Kopolimer Bd/MVP 90/10	9,96	100	9,96	100	9,96	100
Melamina	1,76	17,6	1,76	17,6	1,76	17,6
Plastyfikator ZP-211	1,97	19,8	1,97	19,8	—	—
Plastyfikator-trójacetyna	—	—	—	—	1,97	19,8
Fleksamina	0,30	3,0	0,30	3,0	0,30	3,0
Dwuoksym *p*-chinonu	0,21	2,1	0,21	2,1	0,21	2,1
MgO	0,50	5,0	0,50	5,0	0,50	5,0
ZnO	0,30	3,0	0,30	3,0	0,30	3,0
NH_4NO_3	85,00	852	81,40	816	81,40	816
NH_4ClO_4	—	—	3,60	36	3,60	36

dodatkami w *n*-heksanie, cykloheksanie, benzenie lub acetonie i wtedy dopiero wprowadza się utleniacz. Podczas mieszania rozpuszczalnik stopniowo odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Ziarno otrzymuje się metodą wyciskania lub odlewu pod ciśnieniem. Utwardzenie zachodzi w temperaturze pokojowej, a dodatkowo w temperaturze 21÷121°C. Czas utwardzania zależy od wymaganych własności paliwa i wynosi 3 godziny do 7 dni. Skład niektórych paliw z melaminą podaje tabl. 8.8. Paliwa te mają dużą szybkość spalania, rzędu kilku cm/sek, właśnie dzięki wysokoenergetycznym związkom azotowym [88].

Paliwa z żelem krzemionkowym

Wpływ krzemionki na szybkość spalania omówiono w p. 7.2.3. Jednak głównym celem dodawania żelu krzemionkowego jest polepszenie własności fizycznych paliwa. Paliwa o składzie podanym w tabl. 8.9 utwardzano w 77°C przez tydzień i przez dwa tygodnie oraz badano maksymalne wydłużenie, wytrzymałość na rozciąganie i moduł elastyczności. Dzięki większej wytrzymałości na rozciąganie i większemu modułowi elastyczności paliwo wytrzymuje dużo wyższe naprężenia, jest więc odporniejsze na pękanie niż takie samo paliwo bez krzemionki [3].

Tablica 8.9

Wpływ żelu krzemionkowego na własności fizyczne paliw zawierających kopolimer Bd/MVP 90:10

Składniki (w cz. wag./100 cz. wag. kopolimeru)	Nr paliwa		
	1	2	3
Bd/MVP 90/10	100	100	100
Sadza	20	20	20
SiO_2 – średnia wielkość cząstek 32 μ	0	1	3
NH_4NO_3	753	758	768
Dwu(butoksyetoksyetoksy)metan	20	20	20
Błękit Milori	18	18	18
ZnO	3	3	3
Fleksamina	3	3	3
Aerosol OT	1	1	1
Siarka	0,75	0,75	0,75
Przyspieszacz SA-113	1	1	1
Wytrzymałość na rozciąganie po 1 tyg. utwardzania [kG/cm²]	18,28	21,09	22,49
„ 2 „ „ „	23,20	30,93	29,52
Maksymalne wydłużenie po 1 tyg. „ [%]	11,0	16,7	13,2
„ 2 „ „ „	12,0	9,1	7,7
Moduł elastyczności po 1 tyg. „ [kG/cm²]	210,9	203,9	330,4
„ 2 „ „ „	98,4	674,9	773,4

Paliwa z chlorowcopolimerem ułatwiającym wyciskanie ziarna

Paliwa o dużej zawartości substancji stałych w postaci utleniacza, „katalizatora" palenia i pierwiastków metalicznych omówiono w p. 7.2.3. Większość z tych paliw wyciska się pod ogromnym ciśnieniem, dochodzącym do 1400 kG/cm². Stosowanie takiego ciśnienia napotyka ogromne trudności i wyciskanie wielu paliw byłoby praktycznie niemożliwe, gdyby nie zastosowano dodatku polimerów wysokochlorowcowanych.

Polimer lub kopolimer wysokohalogenowany miesza się najpierw z utleniaczem w młynie kulowym lub w mieszalniku Banbury czy Baker-Perkinsa. Zmielony bor lub inny metal wysokoenergetyczny wraz z „katalizatorem" palenia dodaje się do lepiszcza z plastyfikatorem i dopiero wtedy wprowadza się utle-

niacz z polimerem. Dodatek pierwiastków metalicznych powoduje znaczny wzrost impulsu właściwego, który dla takich paliw przekracza 200 sek.

Tak np. sporządzono paliwo o składzie [103]:

	%
składnik palny	7
NH_4NO_3	88
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	0,5
politrójfluorochloroetylen	0,5
bor (0,8 — 1 μ)	2,0
magnez (18 — 22 μ)	2,0

gdzie składnik palny ma skład:

	cz.wag.
kopolimeru Bd/MVP 90/10	100
sadzy	22
fleksaminy	3
plastyfikatora — butarez-25*	48

Paliwo to odlewa się pod ciśnieniem 560—703 kG/cm^2 na ziarno o wymiarach 12,7 x 7,62 x 3,8 cm i spala w małym silniku.

Tablica 8.10

Wpływ czasu starzenia na szybkość spalania i impuls właściwy paliwa zawierającego kopolimer Bd/MVP 90:10

Czas starzenia (w 77°C)	Temp. [°C]	Szybkość spalania r		Impuls właściwy przy 70,3 kG/cm^2 [sek]
		przy 42,2 kG/cm^2 [cm/sek]	przy 70,3 kG/cm^2 [cm/sek]	
Zaraz po sporządzeniu	24	0,514	0,743	210
3 miesiące	24	0,527	0,756	214
6 miesięcy	24	0,525	0,754	209

Wyniki badań (tabl. 8.10) wskazują, że paliwo pozostaje stabilne przynajmniej przez 6 miesięcy w temperaturze 77°C, a trwałość w temperaturze pokojowej jest kilkakrotnie większa [62].

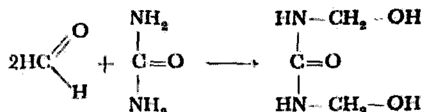
* Ciekły polimer butadienu.

Paliwo z lepiszczem opartym na kopolimerze Bd/MVP wzmocnione żywicami aldehydowymi

W celu polepszenia własności fizycznych paliwa do lepiszcza dodaje się nieutwardzone żywice termoutwardzalne, jak polikondensaty aldehydów z fenolami, mocznikiem lub melaminą. Używane tu są aldehydy: mrówkowy, octowy, propionowy, benzoesowy itp. oraz fenole: fenol, o-, p- i m-krezol, ksylenole, rezoryna itp.

W żywicach fenolowych stosuje się 0,75÷3 moli aldehydu na 1 mol fenolu. Kondensacja przebiega w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Kondensacji kwasowej używa się wtedy, gdy chodzi o zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, a kondensacji zasadowej, gdy potrzeba zwiększyć wytrzymałość termiczną ziarna.

Podczas reakcji formaldehydu z mocznikiem najpierw powstaje dwumetylolomocznik



który w słabo kwaśnym środowisku wydziela wodę i powstaje żywica, utwardzalna w podwyższonej temperaturze.

W reakcji melaminy z formaldehydem powstają najpierw pochodne metylolowe, które następnie kondensują, dając żywicę termoutwardzalną. Stosuje się na 1 mol melaminy 1÷6 moli formaldehydu. Omówione wyżej żywice dodaje się 10÷60 cz. na 100 cz. kopolimeru.

Ogólnie składnik palny ma skład:

	cz.wag.
kopolimer Bd/MVP	100
żywica aldehydowa	10÷60
plastyfikator	0÷200
środek powierzchniowo czynny	0÷10
antyutleniacz	0÷3
przyspieszacz wulkanizacji	0÷5
siarka	0÷2
środek czwartorzędujący	0÷25
tlenek metalu	0÷5

Są dwie metody sporządzania paliwa. W jednej żywicę wprowadza się do kopolimeru ogrzanego do 77—88°C. Temperatura

musi być niższa od temperatury utwardzania żywicy lub kopolimeru. W drugiej metodzie kopolimer miele się w zimnym młynie i miesza wprowadzając żywicę. Dopiero wtedy podnosi się temperaturę do 77—88°C. Wówczas dodaje się pozostałe części składnika palnego, a następnie utleniacz z „katalizatorem" palenia. Tak przygotowaną mieszaninę odlewa się pod ciśnieniem lub wyciska i utwardza w 21÷116°C albo pod ciśnieniem atmosferycznym, albo pod zwiększonym.

Oto przykład takiego paliwa:

	%
kopolimer Bd/MVP 85/15	5,1
Schenectady Resin 6601*	2,2
fleksamina	0,3
butarez-25 (plastyfikator)**	5,1
Philrich 5 (plastyfikator)***	2,0
sześciochloro-p-ksylen (środek czwartorzędujący)	0,3
cyjanoguanidyna	10,0
NH_4NO_3	75,0

Paliwo to ma szybkość spalania:

przy 35,15 kG/cm²	0,091 cm/sek
przy 70,3 kG/cm²	0,147 cm/sek
wykładnik n 0,69	

π_p wrażliwość temperaturowa ciśnienia 0,20%/°C. Jego własności mechaniczne podano w tabl. 8.11. Ze względu na bardzo małą szybkość spalania paliwa te są dogodne jako generatory gazowe [104].

Tablica 8.11

Wpływ czasu utwardzania na własności mechaniczne paliwa zawierającego kopolimer Bd/MVP 85:15

Utwardzanie (w 88°C)	Wytrzymałość na rozciąganie R_r [kG/cm²]	Wydłuż. maksym. ε [%]	Moduł sprężystości E [kG/cm²]
24 godziny	15,54	2,8	936,46
1 tydzień	13,36	2,0	1167,1
2 tygodnie	15,88	3,0	2067,0

* Nieutwardzona żywica fenolowo-formaldehydowa produkowana przez Schenectady Varnish Company-Schenectady — New York.

** Ciekły polibutadien.

*** Wysokoaromatyczny, ciężki, resztkowy olej naftowy produkowany przez Phillips Petroleum Company.

Metoda zlepiania małych ładunków pozwala na otrzymywanie ziarna o ciężarze większym od 3000 kg. Jednak otrzymanie substancji wiążącej jest niełatwe, gdyż musi ona spełniać szereg warunków. Powinna być elastyczna, aby przeciwstawić się siłom bezwładności, wstrząsom mechanicznym oraz naprężeniom termicznym, które dążą do rozdzielenia poszczególnych części paliwa. Warunek ten pociąga za sobą ogromne zmniejszenie ilości utleniacza (powoduje on kruchość). A jednocześnie trzeba, żeby substancja wiążąca miała tę samą szybkość spalania co poszczególne części ładunku.

Elementy ładunku tworzą wycinki koncentrycznych pierścieni, a przestrzeń między nimi wypełnia substancja wiążąca. Stosuje się ją w postaci cienkich folii (0,025÷0,25 cm) lub w formie lepkiej cieczy. Pod przyłożonym ciśnieniem bloki paliwa ściśle przylegają do substancji wiążącej i wtedy całość utwardza się w temperaturze 77÷93°C.

Substancję wiążącą przygotowuje się w następujący sposób. Utleniacz rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku, np. w acetonie i miesza z benzenowym roztworem kopolimeru. W mieszaninie tej powstaje koprecipitat kopolimeru z utleniaczem, który odsącza się lub dekantuje. Następnie dodaje się środki wulkanizujące, „katalizatory" palenia, plastyfikatory, antyutleniacze, przyspieszacze wulkanizacji itp.

Używane tu utleniacze to nadchlorany sodu, potasu, magnezu, amonu; chlorany strontu i litu; azotany potasu, sodu wapnia i amonu. Ilość utleniacza 2÷25%, a najlepiej 5÷15%. Stosuje się roztwory utleniacza w polarnym rozpuszczalniku od 30 do 100% nasycenia, a roztwory kauczuków w niepolarnym rozpuszczalniku 8÷10 g kopolimeru w 100 g rozpuszczalnika.

Szybkość spalania jest regulowana ilością utleniacza, jego rodzajem, wielkością cząstek (od 1 do 300 μ) oraz „katalizatorami" palenia, jak: chromin miedziowy ($CuO \cdot Cr_2O_3$), dwuchromian amonu, potasu, sodu, błękit pruski lub błękit Milori. Szybkość spalania można dobierać wg potrzeby w granicach 0,127÷0,508 cm/sek przy ciśnieniu 70,3 kG/cm².

Ogólny skład substancji wiążącej:

utleniacz nieorganiczny (NH_4ClO_4)	2÷25%,	najlepiej 5÷15%
kauczuk (Bd/MVP)	98÷75%,	najlepiej 95÷85%

Np. przygotowuje się roztwór 1,98 g NH_4ClO_4 w 180 ml acetonu w 25°C, a osobno roztwór 35 g kopolimeru Bd/MVP w 90 ml

benzenu w 25°C. Oba roztwory miesza się. Natychmiast tworzy się koprecipitat, który dekantuje się i suszy w 60°C; zawartość NH_4ClO_4 w koprecipitacie ok. 9%.

Opisana powyżej metoda klejenia ładunku nie ogranicza się do paliw z kopolimerem Bd/MVP. Z powodzeniem stosuje się ją do paliw z lepiszczem opartym na innych syntetycznych kauczukach, jak kopolimer butadien-styren, perbunan, butyl, neopren, polibutadien, akrylonitryl-styren, tiokole itp. [39].

Ogólnie paliwa te zawierają przeważnie:

składnik palny	17,5%
utleniacz (NH_4NO_3, NH_4ClO_4)	82,5%.

Ponadto dodaje się ok. 1÷2% błękitu Milori.

Kilka składników palnych stosowanych w wyżej opisanych paliwach podano w tabl. 8.12 i 8.13.

Po zmieszaniu z utleniaczem i „katalizatorem" palenia, wyciska się ziarno w temperaturze 82÷88°C. Wielkość ziarna możliwa do uzyskania przez wyciskanie waha się od 15÷30 kg. Dzięki metodzie lepienia można ze 100 takich elementów uzyskać ładunek ok. 3000 kg. Wówczas całość poddaje się utwardzeniu w temperaturze ok. 80 ± 3°C przez 16÷24 godziny [64].

Tablica 8.12

Kilka składników palnych z kopolimerem Bd/MVP 90:10 nadających się do paliw o dużych ładunkach klejonych

Składniki (w cz. wag.)	Nr paliwa		
	1	2	3
Kopolimer Bd/MVP 90/10	100	100	100
Sadza	60	20	40
Epichlorohydryna	—	8	—
Siarka	—	2	1,75
ZnO	3	6	3
Fleksamina	—	—	1,5
Żywica drzewna	5	—	5
Ftalan dwubutylu	50	—	5
Ciekły polibutadien	—	100	10
Przyspieszacz butyl-8	—	—	3
$(NH_4)_2CO_3$	—	5	7,5
Chloranil	3	—	—

Składnik palny z kopolimerem butadien-styren 90 : 10 nadający się do paliw o dużych ładunkach klejonych

Składniki	cz. wag.
Kopolimer GR-S 1505 (90/10 butadien-styren)	100
Sadza	50
ZnO	3
Siarka	1,5
Fleksamina	1,5
Kwas stearynowy	1,5
Żywica drzewna	5
Plastyfikator - pentaryl A (amylodwufenyl)	10
Przyspieszacz - butyl-8	3,5

Wysokoenergetyczne paliwa z borem lub innymi metalami

Paliwa, w skład których wchodzi bor, zawierają bardzo małą ilość składnika palnego, gdyż stechiometryczną ilość tlenu potrzebną do utlenienia składnika palnego i boru dostarcza utleniacz dopiero w ilości ok. 90% paliwa, a ponadto sam bor zwiększa jeszcze zawartość części stałych. Paliwa o takim składzie stwarzają ogromne trudności przy wyciskaniu ziarna, a nawet uniemożliwiają wyciskanie. Pozostaje metoda prasowania, którą też nie daje się uzyskać większych ładunków. Wytrzymałość mechaniczna takich paliw również jest niewystarczająca.

Opracowano kilka metod, które pozwalają formować ładunki z wysoką zawartością utleniacza i z pierwiastkiem wysokoenergetycznym. Jedna z nich polega na zmieleniu wysokoenergetycznego pierwiastka ze stałym utleniaczem i z małą ilością składnika palnego, a następnie formowaniu na odpowiednich prasach niewielkich kulek, tabletek czy pałeczek. Tak przygotowane paliwo wkłada się do formy i zalewa ciekłym polimerem z zawiesiną utleniacza. Inna metoda polega na mieszaniu tabletkowanego paliwa z zawiesiną utleniacza w polimerze a następnie odlaniu całości do form. W obu metodach otrzymane paliwo poddaje się utwardzaniu.

Jako wysokoenergetycznych pierwiastków używa się berylu, boru, litu, glinu, magnezu, krzemu i tytanu. Powinny one być zmielone do średniej wielkości cząstek ok. 20 μ. Można używać

mieszaniny dwóch lub trzech pierwiastków, a ich zawartość w kulkach powinna wynosić 2÷20%, najlepiej 5÷10%.

Utleniaczami mogą być: NH_4NO_3, NH_4ClO_4, sześcionitroetan, sól amonowa nitroformu, azotan hydroksyloaminy, azotan hydrazyny itp. Ilość utleniacza w kulkach może być 80÷95%.

Trzeci składnik kulek — lepiszcze, to polibutadien, kopolimer Bd/MVP, kopolimer butadien-styren, alkiloceluloza o mniej niż 6 atomów węgla w grupie alkilowej (np. etyloceluloza), policzterofluoroetylen itp.

Jeśli konieczne jest użycie „katalizatora" palenia, to nie powinien on przekroczyć 5% składu kulek.

Wielkość formowanych kulek ma 0,3÷0,6 cm średnicy. Kulki takie mogą być wytworzone przez maszyny do pigulkowania lub tabletkowania, można też wyciskać pręty, które następnie kroi się.

Ilość zawiesiny utleniacza w polimerze zależy od upakowania kulek. Doświadczalnie stwierdzono, że objętość nie zajęta przez kulki wynosi ok. 39,5%, ale zwykle objętość użytej zawiesiny jest większa od 40%. Jeśli użyje się kulek o różnej średnicy, to porowatość można zmniejszyć do 15%, a nawet więcej. W metodzie mieszania z zawiesiną utleniacza w lepiszczu, poszczególne kulki nie stykają się ze sobą, na skutek czego objętość nie zajęta przez nie wzrasta do ok. 48%.

Ciekły polimer używany do zalewania kulek wybiera się z grupy polisiarczków, ciekłego polibutadienu lub z poliuretanów. Utleniacz dodawany do tego polimeru to NH_4ClO_4, $KClO_4$, NH_4NO_3 itp. Stosunek polimeru do utleniacza wynosi przeważnie 50:50 do 20:80.

Paliwo 1

a) Skład kulek (Ø 0,48 cm)

	%
bor	8
etyloceluloza	2
NH_4ClO_4	90

b) Mieszanina utleniacza z polimerem

	a	b	
poliuretan			25%
	%	%	
olej rycynowy	57,14	56,31	
neopentyloglikol	10,86	—	
toluenodwuizocyjanian	32,00	32,43	
glikol heksylenowy	—	11,26	
NH_4ClO_4			75%

Mieszanina ta jest dodawana do formy z kulkami w ilości 40% w stosunku do gotowego produktu. Utwardza się w temperaturze 71°C przez 48 godzin. Impuls właściwy 260 sek.

Paliwo 2

a) Skład pałeczek (Ø 0,6 cm i długość 0,6 cm)

składnik palny		10,5%
	cz.wag.	
kopolimer Bd/MVP 90/10	100	
fleksamina	3	
plastyfikator — ciekły polibutadien	25	
plastyfikator — olej lekki typu naftenów (z ropy naftowej)	25	
dwuoksym p-chinonu	2	
NH_4ClO_4		84,5%
bor		5,0%

b) Mieszanina polimeru z utleniaczem

składnik palny		20%
	%	
olej rycynowy	51,0	
rycynian 2-hydroksyetylowy	26,4	
sześciometylenodwuizocyjanian	22,6	
NH_4ClO_4		80%

Utwardza się w temperaturze 71°C przez 48 godzin. Impuls właściwy 247 sek.

Paliwo 3

a) skład kulek (Ø 0,3 cm)

	%
poliizobutylen	2
składnik palny z paliwa 2a)	3
NH_4ClO_4	77,5
dekaboran	17,5

Kulki zalewa się w formie mieszaniną z paliwa 2 b). Impuls właściwy 263 sek [40].

Paliwa z dekaboranem ($B_{10}H_{14}$)

Dekaboran ma większą wartość opałową na jednostkę wagową od boru, lecz ze względu na mały ciężar właściwy ma stosunkowo niską wartość opałową na jednostkę objętości. Jednak znacz-

nie przewyższa bor łatwością palenia. Jak wiadomo, podczas palenia boru ciekły i trudno lotny B_2O_3 zalewa palącą się powierzchnię odcinając ją od płomienia. Rezultatem tego jest często niecałkowite spalenie boru. Natomiast dekaboran mając niską temperaturę topnienia (99,7°C) oraz wrzenia (213°C) podczas palenia ziarna występuje w postaci gazowej, co oczywiście przekreśla trudności związane z borem pierwiastkowym.

Kilka paliw z dekaboranem i z poniższym składnikiem palnym podaje tabl. 8.14.

Składnik palny organiczny

	cz.wag.
kopolimer 90/10 Bd/MVP	100
sadza piecowa	20
fosforan trój(2-etyloheksylowy) (plastyfikator)	20
chlorek benzylidenu	6,6
siarka	1,75
ZnO	5
przyspieszacz wulkanizacji butyl-8	2
środek powierzchniowo czynny Aerosoi-OT	1

Tablica 8.14

Wpływ ilości dekaboranu na impuls właściwy paliwa z lepiszczem zawierającym kopolimer Bd/MVP 90/10

Nr paliwa	NH_4ClO_4 [%]	Składnik palny organiczny [%]	$B_{10}H_{14}$ [%]	Impuls właściwy [sek]
1	90,0	5	5	262
1a	90,0	10	—	236
2	87,5	5	7,5	268
2a	87,5	12,5	—	241
3	85,0	5	10,0	270
3a	85,0	15	—	240
4	82,5	5	12,5	272
4a	82,5	17,5	—	235
5	80,0	5	15	274
5a	80,0	20,0	—	229
6	77,5	5	17,5	275

Z tabl. 8.14 wynika, że najefektywniejsze jest dodanie pierwszych 5% dekaboranu. Impuls właściwy wzrasta wtedy o ok. 11%, podczas gdy dwukrotnie większy dodatek dekaboranu (10%) powoduje niemalże identyczny przyrost impulsu właściwego (o ok. 12%) w odniesieniu do paliwa bez dekaboranu. Następnie, mimo dalszego dodawania dekaboranu, wartość impulsu właściwego ustala się prawie na jednym poziomie. Powodem tego jest zmniejszająca się ilość utleniacza (kosztem wzrostu ilości dekaboranu), a tym samym zwiększająca się różnica między konieczną stechiometryczną zawartością aktywnego tlenu w paliwie a zawartością rzeczywistą. Coraz większa część organicznego składnika palnego zostaje niedotleniona. Wynikający z tego ubytek energii chemicznej wyrównuje większa wartość opałowa dekaboranu. Jednakże następuje jedynie wyrównanie, a nie zwiększenie zawartości energii chemicznej paliwa, a ponieważ dekaboran jest składnikiem bardzo kosztownym, przewagę mają paliwa o mniejszej jego zawartości [112].

8.9. Paliwa z poliestrami

Wiele paliw poliestrowo-styrenowych omówiono w p. 7.2 w związku z efektami wielochromianów, soli ołowiu, krzemianów, tytanianów i fosforanów.

Wiązanie ładunków poliestrowo-styrenowych ze ściankami komory spalania

Zagadnienie sporządzenia pokrycia wiążącego ładunek ze ściankami pojemnika jest problemem bardzo ważnym, ale i trudnym. Warstwa taka powinna zapewniać przylepność ładunku do ścianek w różnych warunkach temperaturowych i przy różnych naprężeniach. Składają się na nią takie materiały, jak tkanina szklana, tkanina metalowa, płótno itp., które impregnuje się żywicami poliestrowymi z dodatkiem monomeru olefinowego, zdolnego do sieciowania przestrzennego z żywicą i który miesza się z ciekłą żywicą.

Ziarno jest utworzone z żywicy poliestrowej podobnej do żywicy pokrycia, z tym że żywica ziarna jest bardziej twarda. To podobieństwo żywic jest konieczne do ścisłego połączenia ziarna z warstwą pokrywającą po utwardzeniu. Kilka żywic poliestrowych służących jako lepiszcza podaje tabl. 8.15.

Tablica 8.15

Skład kilku żywic poliestrowych nadających się jako lepiszcza do stałych paliw rakietowych

Składniki (w molach)	Paliwo							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Kwas sebacynowy	4	—	—	—	—	—	—	—
Kwas adypinowy	—	7	7	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8
Bezwodnik maleinowy	1	3	3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Glikol etylenowy	—	11	—	—	—	—	—	—
Glikol dwuetylenowy	—	—	12	1	—	—	—	—
Glikol polietylenowy (c. cz. 300)	—	—	—	—	—	—	1	1
Glikol propylenowy	5	—	—	—	—	—	—	—
Glikol polipropylenowy (c. cz. 425)	—	—	—	—	1	1	—	—

Do połączenia warstwy pokrywającej z paliwami opartymi na omówionych lepiszczach służy żywica o składzie w molach:

kwas fumarowy	3,4
bezwodnik ftalowy	2
glikol etylenowy	3,6
glikol dwuetylenowy	3

Taki poliester wykazuje tendencję do twardnienia w temperaturze pokojowej. Aby temu zapobiec, należy dodać hydrochinonu.

Dodatek styrenu do produktów kondensacji wyżej podanych składników przyczynia się do heteropolimeryzacji żywicy, po czym żywica nabiera własności termoutwardzania. Wprawdzie stosuje się też inne nienasycone związki, jednak nie tak powszechnie jak styren, gdyż góruje on niewysoką ceną w porównaniu np. z estrami kwasu akrylowego, akrylonitrylem itp.

Do paliw poliestrowo-styrenowych stosuje się powszechnie używane utleniacze w ilości 45÷90%. Wśród katalizatorów heteropolimeryzacji wyróżniają się 1-wodoronadtlenek cykloheksanolu i wodoronadtlenek kumenu, które wywołują polimeryzację już w temperaturze pokojowej. Przyspieszaczami polimeryzacji są organiczne sole kobaltu (naftenian kobaltu itp.). Jeśli chodzi o plastyfikatory, to poza zwykle stosowanymi jednym z najlepszych okazał się alkohol benzylowy, który skutecznie przeciwdziała kruchości paliwa [68, 69].

8.10. Paliwa z polilaktamami

Paliwa polilaktamowe z nadchloranem sodu i potasu

Laktamy o 5÷7-członowym pierścieniu, np. pirolidon, piperydon, ε-kaprolaktam, mają korzystną właściwość — łatwo polimeryzują nawet w obecności dużych ilości utleniaczy. Katalizatorami polimeryzacji są metale alkaliczne i ziem alkalicznych oraz ich wodorki, borowodorki, tlenki, wodorotlenki, węglany, amidy itp. Szczególnie użyteczne są wodorki sodu i litu. Katalizatorów tych dodaje się w ilości 0,05÷5%, a najlepiej 0,1÷1% w stosunku do laktamu. Prócz tego do polimeryzacji niezbędne są inicjatory z grupy związków N,N-dwuacylowych, pochodnych amin itp. opisanych szczegółowo w p. 6.1.9. Proces polimeryzacji przebiega w temperaturach do 250°C, a najlepiej 130÷170°C. Im niższy ciężar cząsteczkowy laktamu, tym niższa jest wymagana temperatura polimeryzacji.

Stosunek utleniacza do laktamu dobiera się w granicach 2,5:1 do 3,5:1. Dla nadchloranu sodowego i ε-kaprolaktamu stosunek ten powinien wynosić 2,84:1, aby reakcja mogła przebiegać według sumarycznego równania:



$$8\,C_6H_{11}ON + 21NaClO_4 \rightarrow 48CO + 44H_2O + 21NaCl + 4N_2$$

Dla nadchloranu potasowego stosunek ten jest równy 3,2:1.

Inne składniki podwyższające impuls właściwy to rozdrobnione metale, jak beryl, bor, magnez, glin; wodorki, jak MgH_2, AlH_3, borowodory, $Al(BH_4)_3$ itp. Dodatki te powinny być zmielone do średniej wielkości cząstek mniejszej od 150 μ, a najlepiej mniejszej od 74 μ, i nie powinny przewyższać 25% paliwa; najlepiej gdy ich zawartość mieści się w granicach 5÷10%.

Dobrymi plastyfikatorami polilaktamów są sulfamidy, jak N-etylo-p-toluenosulfamid, N-etylo-o-toluenosulfamid; dwupodstawione amidy, jak dwumetyloformamid; etery glikolów, jak eter dwumetylowy glikolu etylenowego itp. Stosuje się je w ilości do 35%, najlepiej 15÷25% w stosunku do laktamu.

Paliwo 1

1 część ε-kaprolaktamu z 0,01 cz. NaH i 0,5% mol N-acetylokaprolaktamu podgrzać do 160°C i wprowadzić 3 cz. $KClO_4$. Polimeryzacja zachodzi bardzo szybko, mieszanina zestala się po 10 min. Pali się żywym, jasnym płomieniem.

Paliwo 2

1 część ε-kaprolaktamu, 0,05 cz. NaH i 1% mol N-acetylokaprolaktamu wlać do pojemnika w 80°C. Wymieszać z 3,2 cz. $KClO_4$ i podgrzewać do 160°C aż do zestalenia.

Paliwo 3

1 część ε-kaprolaktamu z 0,05 cz. NaH podgrzać do 160°C i wprowadzić do pojemnika. Dodać 1% mol N-acetylokaprolaktamu i dobrze wymieszać z 2,84 cz. $NaClO_4$. Ogrzewać w 160°C przez około pół godziny [75].

8.11. Nitrowane hydroksypolimery

Jak już wspomniano w p. 6.1.11, polimery posiadające podwójne wiązania można hydroksylować wodą utlenioną w obecności kwasu mrówkowego. Otrzymane hydroksypolimery po zestryfikowaniu kwasem azotowym tworzą substancje łatwopalne o dużej zawartości azotu i nadające się jako składnik paliw złożonych.

Nitrowanie hydroksypolimeru

5 g ciekłego hydroksypolibutadienu o c. cz. 850 i mającego 26% zhydroksylowanych podwójnych wiązań rozpuszcza się w 30 ml bezwodnika octowego. Roztwór ten dodaje się powoli przez 45 minut do mieszaniny 30 ml dymiącego HNO_3 z 30 ml bezwodnika octowego. Całość chłodzi się do t. ok. 0°C i miesza przez 30 minut. Temperatura nie powinna wzrosnąć powyżej 5°C. Otrzymaną mieszaninę wylewa się do 400 ml wody z lodem, wytrącony polimer odsącza się, wymywa wodą od kwasu i suszy. Gotowy produkt (8,5 g) jest to żółta, miałka, łatwopalna substancja o zawartości 11% N [41].

9. PALIWA Z POCHODNYMI SUBSTANCJI NATURALNYCH ORAZ PALIWA RZADZIEJ STOSOWANE

9.1. Paliwa nitrocelulozowe

Paliwa z efektem plateau

Stwierdzono, że niewielki dodatek soli ołowiawych do paliw nitrocelulozowych powoduje powstanie efektu *plateau*. Jest to zjawisko bardzo korzystne, gdyż pozwala na zastosowanie tego rodzaju prochów jako paliwa do rakiet lub pocisków sterowanych, przy czym w danym zakresie ciśnień nie trzeba obawiać się zmiany wydatku masowego, a tym bardziej wybuchu. Wpływ różnych soli ołowiu na wykładnik *n* omówiono w p. 7.3.

Paliwa nitrocelulozowe — zwane koloidalnymi zawierają, obok nitrocelulozy, plastyfikatory, którymi są związki wybuchowe, jak nitrogliceryna, nitroglikol itp. Stosuje się też mieszaniny plastyfikatorów wybuchowych z niewybuchowymi, powszechnie używanymi ftalanami, sebacynianami itp. Paliwa te bez soli ołowiu nie nadają się jako ładunek rakietowy, gdyż mają własności niestabilnego palenia w przestrzeni zamkniętej. Szybkość spalania prędko wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury, co prowadzi do rozerwania pojemnika.

Ogólny skład tego rodzaju paliw nadających się do napędu rakietowego jest następujący:

	%
nitroceluloza	40÷70
plastyfikator (wybuchowy+niewybuchowy)	4÷45
sole ołowiu	0,5÷5
stabilizator	0,5÷2,5

Typowy skład takiego paliwa [6]:

	%
nitroceluloza	58
nitrogliceryna	25
trójacetyna	9
ftalan dwuoktylu	3
cykloheksyloksyoctan ołowiawy	3,5
2-nitrodwufenyloamina	1,5

Metoda równomiernego wprowadzania dodatków do paliw nitrocelulozowych

W metodzie tej stosuje się dwa rozpuszczalniki mieszające się ze sobą tylko w niewielkim stopniu. Najczęściej są to woda i octan etylu. W wodzie sporządza się zawiesinę nitrocelulozy, a w octanie etylu zawiesinę innych dodatków, jak sadza, modyfikatory wykładnika n czy „katalizatory", lub rozpuszcza się różne dodatkowe substancje. Obie zawiesiny miesza się energicznie do utworzenia emulsji, a w celu zwiększenia trwałości dodaje się ochraniaczy koloidu takich, jak dekstryna, amidon, guma arabska lub białka zwierzęce. Podczas mieszania nitroceluloza stopniowo rozpuszcza się w octanie etylu. Przez odpowiednią siłę mieszania i przez dodatek różnych środków emulgujących, jak sole kwasów tłuszczowych czy oleje sulfonowane, można regulować wielkość cząstek emulsji; wówczas podnosi się temperaturę nieco poniżej temperatury wrzenia wody (99°C), octan etylu odparowuje, a gotowy produkt wypada z mieszaniny. Przed odparowywaniem dodaje się roztwór siarczanu sodowego, który na skutek zjawiska osmotycznego zmniejsza ilość wody w cząstkach emulsji. Paliwo tak otrzymane wykazuje mniejszą porowatość.

W opisany sposób mogą być wprowadzone takie substancje, jak: sadza, sproszkowany glin, heksogen, węglan wapnia (stabilizator), sproszkowane żelazo, tlenki żelaza, minia, stearynian ołowiawy, chromian ołowiawy, siarczek ołowiawy, azydek ołowiawy, barwniki itp.

Tak otrzymane paliwo dla zachowania stałej konsystencji w czasie wypadania z zawiesiny wodnej ma zazwyczaj małą ilość plastyfikatora. Paliwo to po wysuszeniu miesza się z plastyfikatorem (którym jest najczęściej nitrogliceryna z jednym z niewybuchowych plastyfikatorów) i odlewa do form. Formy z paliwem umieszcza się w temperaturze 50÷90°C do chwili, gdy mieszanina nabierze jednorodności i żelnie się. Przygotowane w ten sposób ziarno jest wysoce jednorodne, a jego wytrzymałość i inne własności mechaniczne i fizyczne są wystarczające do napędu rakietowego.

*Paliwo 1**

a) 250 cz. dobrze rozdrobnionej nitrocelulozy (12,6% N) miesza się z 4100 cz. wody w 50°C. Osobno przygotowuje się zawiesinę 0,7 cz. sądzy w 100 cz. octanu etylu. Zawiesinę tę dodaje się do dalszych 1250 części octanu etylu. Do tego wprowadza się jeszcze 31,4 cz. dwunitrotoluenu i 2,8 cz. centralitu etylowego. Obie te zawiesiny miesza się ze sobą i podwyższa temperaturę do 68°C. Mieszanie kontynuuje się przez ok. 1 godzinę, aż nitroceluloza rozpuści się w octanie etylu. Wtedy dodaje się 25 cz. ochraniacza koloidu (typu protein zwierzęcych) w 150 cz. wody. W celu zmniejszenia wymiaru cząstek emulsji stosuje się 24 cz. 40-procentowego roztworu 2-etylo-heksylo-siarczanu sodowego. Żądana wielkość cząstek emulsji wynosi 0,127 mm, a najlepiej 0,025 mm. W czasie jednej godziny wprowadza się roztwór 155 cz. Na_2SO_4 w 300 cz. wody i miesza się jeszcze przez 3 godziny. Wówczas podnosi się temperaturę do 99°C, octan etylu odparowuje, a zemulgowane cząstki zestalają się. Gotowy produkt odsącza się i suszy w 50°C. Zawiera on:

87,7% nitrocelulozy
11,0% dwunitrotoluenu
0,3% sadzy
1,0% centralitu

b) około 56,18 cz. tak przygotowanej substancji umieszcza się w mieszalniku z łopatkami sigma i miesza się przez 16 godzin pod próżnią 10 mm Hg.

Tymczasem 37 cz. plastyfikatora o składzie:

74% nitrogliceryny
25% ftalanu dwumetylu
1% centralitu etylowego

umieszcza się pod próżnią 10 mm Hg i także pozostawia przez 16 godzin. Obie substancje miesza się ze sobą pod próżnią w celu zabezpieczenia przed wtrąceniami powietrza. Po zmieszaniu wylewa się do form z odpornych na nitroglicerynę tworzyw, jak octan celulozy, metakrylan metylu czy etyloceluloza. Formy z mieszaniną ogrzewa się w 75°C i utrzymuje tę temperaturę, aż paliwo rozpuści się i zetnie. Mieszanina taka, jeśli jest pozostawiona w niskiej temperaturze ok. 22°C, ścina się po 21 godzinach.

---

* Skład paliw w częściach wagowych.

Paliwo 2

Przygotowuje się mieszaninę jak w paliwie 1 a). 5 cz. takiej substancji pozostawia się w mieszalniku na 16 godzin pod próżnią 10 mm Hg. Osobno pozostawia się pod próżnią 10 cz. plastyfikatora o składzie jak w paliwie 1b). Obie substancje miesza się pod próżnią i dodaje 15 cz. NH_4ClO_4 o średniej wielkości cząstek 0,0051 cm. W ogrzewanej pompie śrubowej lub innej w temperaturze 75÷120°C następuje rozpuszczenie paliwa w plastyfikatorze (od kilku minut do kilku godzin) i żelatynizacja. Następnie wyciska się gotowe paliwo i tnie.

Paliwo 3

5 cz. mieszaniny jak w paliwie 1a) miesza się pod próżnią 10 mm Hg przez 72 godziny. Równocześnie mieszaniu próżniowemu poddaje się 10 cz. plastyfikatora o składzie:

49,5% nitrogliceryny
49,5% trójoctanu gliceryny
1,0% 2-nitrodwufenyloaminy

Obie substancje miesza się razem dodając też 15 cz. NH_4ClO_4. Tworzy się dyspersja, którą z łatwością udaje się odlewać do form. Formy ogrzewa się w 75°C, aż paliwo rozpuści się i zetnie.

Paliwa z dyspersją nadchloranu amonowego mają duże szybkości spalania [77, 78, 79].

Metoda eliminująca naprężenia termiczne podczas przygotowywania ziarna

W metodzie tej mieszaninę utleniacza z żywicą (7:3) i z plastyfikatorem, lub bez, utwardza się i miele do wielkości cząstek ok. 1/2 mm. Zmieloną mieszaninę przesiewa się i umieszcza w formach sprasowując przy tym niewielkim ciśnieniem. W celu lepszego upakowania stosuje się różne wielkości cząstek. Do form ze zmieloną substancją dodaje się plastyfikatora, który powoduje pęcznienie utwardzonych cząstek. Zachodzi dyfuzja plastyfikatora aż do uzyskania homogenicznej masy. Przemiany cieplne w tym procesie niemalże nie zachodzą.

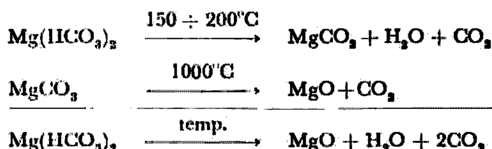
Jako utleniacza używa się nadchloranu amonowego, jako lepiszcza nitrocelulozy lub azotanu poliwinylu. Plastyfikatorami są substancje wybuchowe lub niewybuchowe, jak 2,2-dwunitropropan lub trójacetyna.

Utleniacz i żywica dobierane są w stosunku 70:30. W przypadku gdy używa się większej ilości dodatków, w celu lepszego powiązania cząstek, do formy dodaje się plastyfikatora z monomerem takim, jak metakrylan metylu.

Ponieważ powszechnie stosowana nitroceluloza o zawartości 12,6% N ma pewną ilość wolnych grup —OH, może więc być za pomocą tych grup przestrzennie sieciowana, czyli utwardzana. Służą do tego dwuizocyjaniany, które dodaje się w ilości 1÷15% w stosunku do nitrocelulozy. Im mniej środka sieciującego, tym utwardzanie jest powolniejsze, ale też łatwiejsze do kontrolowania [53, 105].

Paliwa nitrocelulozowe z kwaśnym węglanem magnezowym

W paliwach tego rodzaju kwaśny węglan magnezu służy jako flegmatyzator i jako źródło dużej ilości gazów. Rozkłada sie on wg schematu



$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{150 \div 200^{\circ}C} MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{1000^{\circ}C} MgO + CO_2$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{temp.} MgO + H_2O + 2CO_2$$

Innymi głównymi składnikami tych paliw są azotan amonowy, nitroceluloza oraz sproszkowany, wysokoenergetyczny metal. Kilka przykładów takich paliw podaje tabl. 9.1.

Tablica 9.1

Kilka przykładów paliw nitrocelulozowych z utleniaczem nieorganicznym

Składniki (w %)	Paliwo		
	A	B	C
NH_4NO_3	35	40	40
$Mg(HCO_3)_2$ (74 μ)	35	30	25
Nitroceluloza	20	20	25
Magnez, glin lub cynk (10÷50 μ)	10	8	10
Mydło glinowe (stearynian glinu)	—	2	—

Składniki sprasowuje się pod ciśnieniem 140,6 kG/cm². Gdy zwiększyć zawartość NH_4NO_3 do 50% — mieszanina staje się wybuchowa. Mydło glinowe służy jako katalizator ułatwiający reakcję utleniania metalu: dodaje się go 0,1—2% paliwa.

Paliwa przyrządzone wg powyższych składów mają bardzo wysoką temperaturę palenia, ok. 4000°C lub nawet wyższą [79].

9.2. Paliwa z octanem celulozy

Kilka paliw z tej grupy omówiono już w związku z działaniem stabilizatorów organicznych, środków powierzchniowo czynnych oraz barwników organicznych w p. 7.1.2., 7.1.3 i 7.2.1.

Paliwa gazotwórcze z barwnikiem organicznym jako „katalizatorem" palenia i azotanem amonowym

Ogólny skład takich paliw jest następujący:

	%
NH_4NO_3	70÷90
składnik palny	10÷25
niebieski barwnik organiczny	0,5÷5
sadza	0÷5
„katalizator" nieorganiczny	0÷4
modyfikator wykładnika *n*	0÷4
inhibitor gazowania	0÷4
środki powierzchniowo czynne	0÷0,5

Ze względu na użycie jako utleniacza azotanu amonowego, paliwa takie wykazują niewielką zdolność korozji i wytwarzają duże ilości produktów gazowych, toteż znajdują one zastosowanie jako generatory gazów.

Składnik palny jest sporządzany przez ogrzanie plastyfikatora do temperatury ok. 150°C i następne mieszanie z substancją wiążącą do utworzenia jednolitej mieszaniny. Wtedy dodaje się modyfikatora wykładnika *n*, a później, w temp. około 120°C utleniacza z „katalizatorami" palenia. Gotowe paliwo wyciska się lub odlewa pod ciśnieniem 140÷280 kG/cm². Temperatura palenia jest względnie niska, około 800÷1400°C. Oto przykład takiego paliwa:

Ogrzewa się w 140°C 9,6 cz. eteru 2,4-dwunitrodwufenylowego z 9,6 cz. dwuglikolanu glikolu etylenowego (otrzymanego drogą kondensacji 1,2 mola glikolu etylenowego z 1 molem kwasu glikolowego) i dodaje 5,8 cz. octanu celulozy (54÷56% CH_3COOH). Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny obniża się temperaturę do 110°C i wprowadza 73 cz. azotanu amonowego z 2 cz. błękitu pruskiego. W przypadku stosowania barwników organicznych, zastępuje się nimi 10% składnika palnego. Gotowe paliwo wyciska się lub odlewa pod ciśnieniem. Szybkość spalania 0,252 cm/sek przy 70 kG/cm², wykładnik $n = 0{,}72$. Po zastąpieniu 10% składnika palnego przez pirogeniczny błękit bezpośredni RL-CL (Pyrogene Direct Blue RL-CL) szybkość spalania wynosi 0,353 cm/sek przy 70 kG/cm², a wykładnik $n = 70$ [49].

Oksymy, jak widać z p. 7.3, działają radykalnie w kierunku obniżenia wykładnika n. Dodaje się ich około 10% składnika palnego.

Składnik palny:	%
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	34,64
dwuglikolan glikolu etylenowego	34,64
octan celulozy (54—56% CH_3COOH)	20,72
dwuoksym acetonyloacetonu	10,0

stanowi 23% paliwa.

Utleniacz, którym jest azotan amonowy, dzieli się na dwie części. 70% miele się w mikromłynie przy 14 000 obr/min. do wielkości cząstek 44 μ. Pozostałe 30% powinno mieć wymiary cząstek ok. 0,5 mm. Obie części miesza się razem.

Lepiszcze z plastyfikatorami i z oksymem miesza się w 110÷120°C i szybko dodaje 1/3 azotanu amonowego zmieszanego z błękitem pruskim i sadzą. Po 15÷20 minutach mieszania wprowadza się pozostałe 2/3 azotanu amonowego. Miesza się jeszcze przez 30÷40 minut, z czego 15 minut pod próżnią co najmniej 330 mm Hg.

Tak przygotowane paliwo ma skład:	%
octan celulozy	4,70
eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	8,00
dwuglikolan glikolu etylenowego	8,00
nierozpuszczalny błękit pruski	3,00
dwuoksym acetonyloacetonu	2,3
NH_4NO_3	73,0
sadza	1,0

Paliwo to płynie łatwo w 100°C i jest stabilne w temperaturach niższych od 90°C, wytrzymuje dwukrotny cykl ogrzewania przez 2 godziny w 80°C i chłodzenia 2 godziny w —60°C [1].

Ekranowane paliwa gazotwórcze

Substancjami ekranującymi mogą być asfalty, azbest, celofan, octan celulozy itp. Jednak najlepiej gdy substancje te mają skład podobny do ładunku głównego.

Stosuje się dwa zasadnicze sposoby ekranowania. W jednym — ciekłą, ale o dużej lepkości, substancję rozpyla się po powierzchni ziarna. W drugim — folią materiału kryjącego wykłada się formę i po wlaniu ładunku poddaje się działaniu ciśnienia i temperatury. W obu przypadkach grubość warstwy kryjącej wynosi 2÷10 mm.

Dla paliw z octanem celulozy lub octanomaślanem celulozy najlepszą substancją ekranującą jest octan celulozy (54÷56% CH_3COOH) w ilości 40÷60% z plastyfikatorem 40÷60%. Mieszaninę obu substancji ogrzewa się w 130÷150°C pod ciśnieniem 580 mm Hg aż do całkowitego uplastycznienia (2÷3 godzin).

Ładunek główny

Do 70,2 g azotanu amonowego (suszonego w 120°C przez 1 godzinę pod zmniejszonym ciśnieniem) dodać 6,5 g suchego octanu celulozy, a następnie 7,8 g acetylocytrynianiu trójetyiu; 6,8 g 2,4-dwunitrofenoksyetanolu; 1,7 g asfaltu; 3 g barbituranu sodowego; 3 g sadzy kanałowej i 1 g 2,4-dwuaminotoluenu. Mieszać w 110°C przy 580 mm Hg przez 1 godzinę 15 min.

Substancje ekranujące

a) Octan celulozy (54÷56% CH_3COOH) zmieszać z acetylocytrynianem trójetylowym w stosunku 1 : 1 i ogrzewać w 140°C pod 580 mm Hg przez 2 godziny.

b) 40% octanu celulozy z 60% acetylocytrynianu trójetylowego. Po wyłożeniu formy folią o powyższym składzie, wlano ładunek główny i w 110°C działano ciśnieniem 232 kG/cm^2 przez 10 minut. Pokrycie nie odstaje podczas trzymania ładunku w 77°C przez 30 dni.

c) 60% octanu celulozy z 40% acetylocytrynianu trójetylowego mieszać w 150°C pod 580 mm Hg przez 3 godziny. 60% jest to maksymalna ilość octanu celulozy. Przy większych zawartościach powstają trudności z wyciskaniem folii.

Substancje kryjące z 30 lub 35% octanu celulozy i 70 lub 65% plastyfikatora nie mają już własności zadowalających. Podczas prób termicznych odstają od ładunku. [81].

Paliwa z octanem celulozy lub innymi estrami celulozy oraz z nadchloranem amonowym

Cząstki estrów celulozy używanych do paliw powinny mieć kształt kulisty, o średnicy 100 μ, 50 μ, 20 μ. Przy wielkości 100 μ plastyfikator musi zawierać przynajmniej częściowo zwią-

Tablica 9.2

Kilka przykładów paliw z estrami celulozy

Nr paliwa	Składniki	%	Uwagi
1	Octan celulozy ⌀ 1—15 μ Ftalan dwuoktylowy NH_4ClO_4	10 15 75	Składniki zmieszać, wlać do formy. Ścinanie w 140÷145°C przez 20 min.
2	Octan celulozy Trójoctan gliceryny NH_4ClO_4	10 15 75	Ścinanie w 140÷145°C przez 15 min.
3	Octan celulozy ⌀ 25 μ Ftalan dwuetylowy NH_4ClO_4	12 18 70	Ścinanie w 150÷155°C przez 5 min.
4	Octano-sorban celulozy ⌀ 25 μ Ftalan dwuetylowy NH_4ClO_4	10 15 75	Ścinanie w 104°C przez 1 godz.
5	Octano-sorban celulozy ⌀ 25 μ Ftalan dwuetylowy NH_4ClO_4	12 18 70	Ścinanie w 104°C przez 1 godz.

Tablica 9.3

Kilka przykładów paliw z octanem celulozy

Nr paliwa	Octan celulozy [%]	Zmiękczacz	%	NH_4ClO_4 [%]
1	12	Dwuoctan glikolu trójetylenowego Ftalan dwuetylowy	9 9	70
2	10	Ftalan dwuetylowy	15	75
3	18	Ftalan dwuetylowy Nitrogliceryna	13,5 13,5	55
4	16	Ftalan dwuetylowy Nitrogliceryna	12 12	60
5	10	Ftalan dwuetylowy Nitrogliceryna	10 10	70
6	13,3	Ftalan dwuetylowy Nitrogliceryna	10,7 16	60

zek samoutleniający się. Do paliw z plastyfikatorem nieczynnym można stosować estry celulozy o średnicy cząstek najwyżej 50 μ. Najlepsza temperatura mieszania składników to 35°C. W przypadku stosowania nitrogliceryny temperatura mieszania nie może przekroczyć 115÷120°C. Paliwa tego rodzaju podają tabl. 9.2 i 9.3 [38].

Paliwa gazotwórcze z antranilanem sodowym

Paliwa tego typu (tabl. 9.4) szczególnie nadają się jako generatory gazów, gdyż posiadają małą szybkość spalania, wydzielają duże objętości gazów, a produkty gazowe nie korodują dyszy.

Tablica 9.4

Skład kilku paliw z antranilanem sodowym

Składniki (w %)	Nr paliwa		
	1	2	3
Octan celulozy (lakierniczy — 55% CH_3COOH)	8	12	11
Mieszanina plastyfikatorów*	7	9	9,5
Acetylocytrynian trójetylowy	7	9	—
Trójacetyna	—	—	9,5
Sadza	3	4	4
Toluenodwuamina	1	1	1
NH_4NO_3	71	62	62
Antranilan sodowy	3	3	3
Szybkość spalania r [cm/sek]	0,203	0,203	0,178
Wykładnik ciśnieniowy n	0,15		

* 2 cz. wag. dwunitrofenoksyetanolu + 1 cz. wag. dwu(dwunitrofenoksy)etanu

Antranilan sodowy służy jako „katalizator" palenia. W t. 130°C sporządza się roztwór octanu celulozy w plastyfikatorach. Po ochłodzeniu do 100°C wprowadza się azotan amonowy, sadzę i aminę. Dopiero do utworzonej mieszaniny o konsystencji pasty wprowadza się antranilan sodowy i paliwo wyciska się lub odlewa do form [113].

9.3. Paliwa z asfaltami i pakami

Kilka paliw z pakiem i z asfaltem omówiono w p. 6.1.12.

Paliwa z zagęszczaczami asfaltu i azotanu amonowego

W p. 7.2.4. omówiono liczne przykłady zagęszczaczy i ich wpływ na szybkość i stabilność palenia paliw z asfaltem i z azotanem amonowym. Wpływ ten zależy także od sposobu wprowadzenia zagęszczacza. Efektywna jest jedynie metoda mieszania „na mokro", która polega na wprowadzeniu zagęszczacza do 50-procentowego wodnego roztworu azotanu amonowego, a następnie odparowaniu. Kilka paliw z zagęszczaczami podano w tabl. 9.5. [44].

Paliwa z asfaltem oraz z kopolimerem styren-akrylonitryl

W celu polepszenia własności paliw opartych na asfalcie dodaje się kopolimeru styren-akrylonitryl. Obie substancje używa się w stosunku 7 : 3 do 1 : 9, tzn. asfalt 10÷70%, a kopolimer styren-akrylonitryl 30÷90%. Lepiszcza o powyższych składach stanowią 30÷60% składnika palnego. Reszta przypada na plastyfikatory.

Ogólnie paliwa tego rodzaju mają skład:

	%
NH_4NO_3	65÷90
składnik palny	8÷25
„katalizator" palenia	1÷10

Składnik palny przygotowuje się przez mieszanie składników 1 do 2 godzin w temp. poniżej 140°C. Modyfikator współczynnika *n*, stabilizator i środki powierzchniowo czynne wprowadza się przed azotanem amonowym. „Katalizatory" palenia oraz sadzę miesza się z NH_4NO_3 i dodaje do składnika palnego poniżej 110°C (90—105°C). Do form odlewa się pod ciśnieniem 140 kG/cm². Temperatura palenia od 800÷1370°C.

*Przykład**

Do 2 cz. kopolimeru styren-akrylonitryl (29% mol. akrylonitrylu) i 3 cz. asfaltu (t. mięknięcia 102÷113°C) dodać w 130÷140°C

* Skład paliw podano w częściach wagowych.

Tablica 9.5

Skład kilku paliw rakietowych z asfaltem i zagęszczaczami

Nr paliwa	Składniki	%	Szybkość spalania * mieszanie mokre [cm/sek]	Szybkość spalania * mieszanie suche [cm/sek]
1	Asfalt	14	0,323	—
	Benton-34 *	1		
	NH_4NO_3	80		
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	5		
2	Asfalt	14	0,383	0,295
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 85,4%, Błękit pruski 4,3%, KNO_3 10,3%	85		
3	Asfalt	14	0,528	—
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 85,4%, Błękit pruski 4,3%, KNO_3 10,3%	80		
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	5		
4	Asfalt	14	0,438	—
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 91%, Sadza piecowa 4,5%, KNO_3 4,5%	85		
5	Asfalt	14	0,477	
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 91%, Sadza piecowa 4,5%, KNO_3 4,5%	80		
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	5		
6	Asfalt	14	0,256	0,206
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 95%, Błękit pruski 5%	85		
7	Asfalt	14	0,206	—
	Benton-34	1		
	NH_4NO_3 90%, KNO_3 10%	85		

* Produkt reakcji bentonitu z chlorkiem dwumetylodwuetyloamoniowym.

równoważną ilość mieszaniny o składzie 2,1 : 3 2,4-dwunitrotoluenu i eteru 2,4-dwunitrodwufenylowego. Mieszać w 110°C przez 2 godziny.

Do 18 cz. składnika palnego dodać 82 cz. mieszaniny: 79 cz. NH_4NO_3 z 3 cz. nierozpuszczalnego błękitu pruskiego i mieszać przez 1 godz. w 100—110°C.

Gotowe paliwo ma skład:

	%
NH_4NO_3	79
asfalt	5,4
kopolimer styren-akrylonitryl	3,6
2,4-dwunitrotoluen	3,7
eter 2,4-dwunitrofenylowy	5,3
błękit pruski	3,0

Paliwo to odlewa się w 100°C przy 239 kG/cm². Wytrzymuje ono temperaturę 77°C przez 30 dni oraz próbę cykliczną od —60 do +77°C. Szybkość spalania 0,356 cm/sek. Inne przykłady paliw tego rodzaju podano w tabl. 9.6 [65].

Tablica 9.6

Skład kilku paliw rakietowych z asfaltem ulepszonym kopolimerem styren-akrylonitryl

Składniki w %	Nr paliwa				
	2	3	4	5	6
Asfalt	3	4,9	4,9	5,7	1,2
Kopolimer styren-akrylonitryl	2	3,2	3,2	3,8	9,2
Eter 2,4-dwunitrodwufenylowy	3	4,8	4,8	5,7	3,4
2,4-dwunitrotoluen	2	3,3	3,3	3,8	—
Cytrynian trójetylowy			—	—	4,6
Eter dwu(2,4-dwunitrofenylo) trójetylenoglikolowy	—		—	—	4,6
Błękit pruski	3		3		—
Sadza	—			3	3
Czerń anilinowa		3,8	1,8	—	—
Oleinian sorbitanu	0,1	—		—	—
NH_4NO_3	86,9	80,0	79,0	78,0	74,0
Szybkość spalania r [cm/sek]	0,305	0,254	0,432	0,140	0,109

W celu zapobieżenia pękaniu paliw asfaltowych lepiszcze można ulepszać poliestrami. Najkorzystniejsze okazały się estry kwasu sebacynowego i alkoholi wielowodorotlenowych. Dodaje się ich do asfaltu najlepiej w stosunku 3 : 4. Poliester zwykle modyfikuje się olejem rycynowym, który zapobiega nadmiernemu wzrostowi długości cząstek polikondensatu. Niepożądaną płynność paliwa w podwyższonej temperaturze eliminuje się dodatkiem pewnych wosków, o temperaturze topnienia wyższej co najmniej o 70°C od temperatur, jakim podlega paliwo. Ponieważ niektóre woski mają tendencję do twardnienia w niższych temperaturach, co może doprowadzić do pękania paliwa, dlatego nieodzowne jest dodanie plastyfikatora.

Ogólnie skład takich paliw jest następujący:

	%
asfalt	8 ÷ 12
sebacynian gliceryny modyfikowany olejem rycynowym	7 ÷ 11
sebacynian dwubutylowy	2 ÷ 3,5
cetylo-acetamid (wosk)	2,5 ÷ 4
NH_4ClO_4	75

Wosk wprowadza się do stopionego asfaltu i wtedy dodaje się mieszaninę poliestru z olejem. Z kolei miesza się z plastyfikatorem i następnie z utleniaczem; temperatura mieszania 127°C. A oto jedno z paliw tego rodzaju [92, 106]:

	%
asfalt*	10,5
sebacynian gliceryny modyfikowany olejem rycynowym	8,0
cetylo-acetamid	3,0
sebacynian dwubutylowy	3,5
NH_4ClO_4	75,0

szybkość spalania przy 70 kG/cm² 1,26 cm/sek

9.4. Paliwa z azotanem amonowym i z aminami

Mieszaniny azotanu amonowego w zależności od zawartej w nich metyloaminy mogą stanowić niemal wszystkie typy paliw.

* Asfalt o t. mięknięcia 82 ÷ 104°C i penetracji 7 ÷ 9 mm/5 sek/100 g w 77°C.

Przy zawartości ok. 2% metyloaminy służą jako materiały wybuchowe, od 2 do 6% jako stałe paliwa rakietowe, od 6 do 15% są szlamami i mogą być użyte jako paliwa ciekłe jednoskładnikowe, od 15 do 40% są to już roztwory ciekłe i znajdują zastosowanie do silników na paliwo ciekłe dwuskładnikowe.

Otrzymywanie powyższych paliw jest bardzo proste. Przez azotan amonowy przepuszcza się ciekłą metyloaminę. Aby otrzymać paliwo stałe, powstały roztwór odparowuje się aż do zawartości 2÷6% metyloaminy.

Niektóre mieszaniny wybuchowe oraz paliwa z azotanem amonowym i metyloaminą podaje tabl. 9.7 [83, 84].

Tablica 9.7

Skład niektórych mieszanin wybuchowych oraz paliw rakietowych z azotanem amonowym i metyloaminą

Nr paliwa	Dodatki (w %)		Metyloamina [%]	NH_4NO_3 [%]
1	Wysokowrząca frakcja ropy naftowej	6	2	92
2	Pył węglowy	7	3	90
3	Mąka zbożowa	7	2	91
4	Mąka drzewna	8	2	90
5	Sadza	7	3	90
6	Amoniak	6	2	92
7	—	—	2	98
8	—	—	6	94
9	—	—	25	75

9.5. Paliwa z dwumetylosulfotlenkiem

Paliwa te opierają się na niskotopliwych adduktach, o których mowa w p. 6.1.13. Do powyższych adduktów można dodać wysokoenergetyczne substancje, jak heksogen, pentryt czy nitroguanidynę, a także utleniacze z grupy azotanów i nadchloranów. W celu podwyższenia temperatury palenia wprowadza się rozdrobnione metale (glin, magnez).

Paliwo Miesza się w 80°C 78 g $(CH_3)_2SO$ i 18 g H_2O, dodaje 123 g bezwodnego $NaClO_4$ i 5 g aerozolu. Powstałym w ten sposób roztworem zalewa się w formie 10 g waty celulozowej. Gotowe paliwo ma dobrą wytrzymałość mechaniczną i szybkość spalania 0,3—0,4 mm/sek [86].

Podany przegląd stałych paliw rakietowych pozwala przypuszczać, że w obecnie stosowanych paliwach przeważają dwa utleniacze: azotan amonowy i nadchloran amonowy. Prowadzone są szeroko prace nad wyeliminowaniem wad azotanu amonowego, gdyż utleniacz ten jest niezwykle tani w porównaniu z innymi (jest około 10 razy tańszy od NH_4ClO_4).

Czynnik ekonomiczny często decyduje też o doborze składników palnych. Stąd rozwój badań nad paliwami z pakami, asfaltami, smołami, częstokroć ulepszanymi za pomocą kauczuków syntetycznych (zwłaszcza kopolimer 1,3-butadien - 2-metylo-5-winylopirydyna). Wydaje się, że duża przyszłość leży przed paliwami — roztworami azotanu amonowego w aminach, ze względu na ich taniość, prostotę produkcji i dużą stabilność chemiczną.

Do celów specjalnych, kiedy chodzi o otrzymanie dużego impulsu właściwego, coraz częściej stosuje się do paliw dodatki metali lekkich, a zwłaszcza boru, glinu i magnezu. W związku z tym prowadzone są prace nad otrzymaniem odpowiedniego kształtu cząstek rozdrobnionych metali.

W celu zwiększenia impulsu właściwego prowadzone są także poszukiwania nad wysokoenergetycznymi lepiszczami (należy pogodzić tutaj możliwie najlepiej wysoką kaloryczność lepiszcza z dużą stabilnością chemiczną).

Poszukuje się wciąż nowych utleniaczy, zwłaszcza organicznych, o dużej zawartości aktywnego tlenu w cząsteczce, mających zarazem dużą stabilność chemiczną.

LITERATURA

1. US Patent 2942961
2. J. T. Schumacher: *Perchlorates — their properties, manufactures and uses*. New York — London 1960.
3. USP 2991167
4. V. R. Gutman: *Solid Propellant Burning Rate Theory* — Aircraft Engineering 32 255 (1960).
5. USP 2978305
6. USP 2982638
7. M. Barrère, A. Jaumotte, B. Fraeijs de Veubeke, J. Vandenkerckhove: *Rocket propulsion*, Amsterdam-London-New York-Princeton 1960.
8. *Rakiety — Środki napędowe*. Praca zbiorowa. PWT. Warszawa 1960.
9. Kenji Kuratani: *Some studies on solid propellants*. First symposium on rockets and astronautics, s. 10. Tokio 1959.
10. R. Roberts Ernest: *Raketentechnik und Raumfahrtforschrift* 5 nr 16 (1961)
11. M. Dode: *Bull. soc. chim. France*. 5 170 (1930).
12. L. L. Bircumshaw, B. H. Newman: *Proc. Roy. Soc.* 227 A. 115 (1954).
13. J. H. Szaunowa: *Zidkije i twiordyje rakietnyje topliwa*, Izd. Inost. Lit. M. (1959).
14. G. Siniarew, M. Dobrowolski: *Silniki rakietowe na paliwo płynne* (tłum. z ros.). Wyd. MON (1957).
15. R. N. Wimpress: *Internal Ballistics of Solid Fuel Rockets*. Mc Graw. Hill Book Co., New York (1950).
16. Marklund Tage, Lake Arne: *A.R.S. Journal* 30 nr 2 (1960);
17. J. M. Lenoir, G. Robillard: *Sixth Symposium (International) on Combustion* 663 (1956).
18. *Jet Propulsion* 28 nr 6 388 (1958).
19. C. Huggett: *High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion*. Vol II Combustion Processes 514 (1956).
20. R. D. Geckler: *Selected Combustion Problems* 289 London (1954).
21. J. Ciborowski: *Inżynieria Chemiczna*. PWT, Warszawa 1955.